

Zur Cyclodimerisation von Piperylen an Nickel-Ligand-Katalysatoren

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Hansjörg Hey
aus Troisdorf

1969

Zur Cyclodimerisation von Piperylen an Nickel-Ligand-Katalysatoren

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von Diplom-Chemiker
Hansjörg Hey
aus Troisdorf

1969



Referent: Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach
Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1969

Die vorliegende Arbeit wurde im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Paul Heimbach ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Paul Heimbach, danke ich sehr herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet sowie für wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen.

Den Direktoren des Instituts,

Herrn Professor Dr. Karl Ziegler und

Herrn Professor Dr. Günther Wilke

danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546607_0030

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. E.G. Hoffmann und ihren Mitarbeitern.

Herrn Dr. G. Schomburg und seinen Mitarbeitern danke ich herzlich für die Bestimmung der Retentionsindices für die Anlei- tung und die sehr große Hilfe bei der Ausführung der gaschromatographischen Analysen.

Herrn Professor Dr. G. Wagner danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Meinen lieben Eltern

In der vorliegenden Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

DVCB	= cis-1,2-Divinylcyclobutan
VCH	= 4-Vinylcyclohexen
DMDVCB	= Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutane (Abkürzungen für die einzelnen Verbindungen s. Ausklapptafel am Ende der Arbeit)
COD	= cis,cis-Cycloocta-1,5-dien
cis,trans-COD	= cis,trans-Cycloocta-1,5-dien
MCO ^D	= 3-Methyl-cis,cis-cycloocta-1,5-dien
Ni(COD) ₂	= bis(Cycloocta-1,5-dien) -Nickel-(O)

Weitere Abkürzungen u.a. für die verwendeten Katalysatoren
s. Ausklapptafel am Ende der Arbeit.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

=====

		<u>Seite</u>
A.	Allgemeiner Teil	
1.	Einleitung	1
2.	Zur katalytischen Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans in cis,cis-Cyclooctadien-(1,5)	3
3.	Die katalytische Cyclodimerisation des Piperylens	6
3.1.	Darstellung der vier dimethylsubstituierten Cyclooctadiene bei vollständigem Umsatz des Piperylens	6
3.1.1.	Isomerenverteilung der Dimethylcyclooctadiene	9
3.2.	Zur Kinetik der katalytischen Piperylendimerisation	11
3.2.1.	Aufbau der Versuche	11
3.2.2.	Vier- und Achtringbildung bei der katalytischen Piperylendimerisation	13
3.2.2.1.	Abhängigkeit der Konzentration der Dimethyldivinylcyclobutan- und Dimethylcyclooctadien-Isomeren bei der katalytischen Cyclodimerisation von trans-Piperylen von der Zeit	16
3.2.2.1.1.	Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan und trans-Piperylen	20
3.2.2.1.2.	Zur Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan und trans-Piperylen	22

3.2.2.2.	Zur Kinetik der katalytischen Dimerisation des reinen cis-Piperylens und eines Gemisches der isomeren Piperylene	24
3.2.2.2.1.	Die katalytische Isomerisierung von cis-Piperylen	26
3.2.2.2.2.	Die Geschwindigkeit der Isomerisierung des cis-Piperylens in Abhängigkeit vom zusätzlichen Liganden am Nickel	31
3.2.2.3.	Umlagerung und Zerfall der Dimethyldivinylcyclobutane an Nickel-Katalysatoren	34
3.2.2.3.1.	Die mikroskopische Reversibilität der Vierringbildung	35
3.2.2.3.2.	Die katalytische Umlagerung der Divinylcyclobutane	36
4.	Zur Codimerisation von Butadien mit Piperylen	38
4.1.	Die Codimerisation von cis-Piperylen mit Butadien	39
4.1.1.	Die Produktverteilung bei der Codimerisation in Abhängigkeit von der Reaktionszeit	40
4.2.	Die Codimerisation von trans-Piperylen mit Butadien	43
4.2.1.	Die Codimerisation von trans-Piperylen mit Butadien bei konstanter Butadienkonzentration	44
5.	Zur katalytischen Darstellung der cyclischen Dimeren und Codimeren aus Piperylen	45
5.1.	Darstellung der Vierringe	45
5.2.	Darstellung der Achtringe	47
6.1.	Aufklärung der Struktur der methylsubstituierten cis-1,2-Divinylcyclobutane	48
6.2.	Die Struktur der Dimethylcyclooctadiene	51

7.	Zum Reaktionsmechanismus der katalytischen Cyclodimerisation von 1,3-Dienen	52
7.1.	Zur katalytischen Vierringbildung	52
7.2.	Zur katalytischen Achtringbildung	59
7.3.	Die Isomerisierung des Piperylens über trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan	61
7.4.	Bedeutung von Komplexgleichgewichten vor der ersten C-C-Verknüpfung	64
8.	Zur thermischen Cope-Umlagerung der cis-1,2- Divinylcyclobutane	65
9.	Zusammenfassung	72

B. Experimenteller Teil

1.	Allgemeine Hinweise	76
2.	Katalytische Umlagerung des cis-1,2-Divinyl- cyclobutans	77
3.	Katalytische Cyclodimerisation des Piperylens an Nickel-Ligand-Katalysatoren	81
3.1.	Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus Piperylen	81
3.2.	Kinetik der katalytischen Cyclodimerisation von Piperylen	89
3.3.	Umsetzung der Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclo- butane an Nickel-Ligand-Katalysatoren	106
4.	Katalytische Codimerisation von Piperylen und Butadien	120

5.1.	Cope-Umlagerungen des cis-1,2-Divinylcyclobutans	125
5.2.	Cope-Umlagerung einiger dimethylsubstituierter cis-1,2-Divinylcyclobutane	126
6.	Isolierung der Vierringe aus Piperylen	130
7.	Anhang	132
7.1.	Retentionsindices der dargestellten Vierringe und Achtringe	132
7.2.	Arbeitsbedingungen bei den GCH-Analysen	133
8.	Literaturverzeichnis	135

Ausklapptafel

=====

A. Allgemeiner Teil

=====

1. Einleitung

In den letzten Jahren konnten an Nickelkatalysatoren in homogener Phase eine Reihe carbocyclischer Verbindungen unterschiedlicher Ringgröße dargestellt werden. Als Katalysatoren wirkende Komplexe des Nickel (0) gewinnt man am vorteilhaftesten nach G. Wilke und M. Kröner z.B. durch Reduktion von Nickel(II)-acetylacetonat mit aluminiumorganischen Verbindungen in Gegenwart entsprechender Komplexpartner [1]. Sind alle Liganden durch Butadien verdrängbar, so erhält man "Trimerisationskatalysatoren". Ist in den Komplexen eine Koordinationsstelle am Nickelatom durch phosphorhaltige Liganden besetzt, so wird die Cyclotrimerisation des Butadiens in eine Cyclodimerisation umgelenkt [2].

Mit Hilfe der "Trimerisationskatalysatoren" erhält man aus Butadien-(1,3) drei isomere Cyclododecatriene-(1,5,9) [3,4]. An Nickel-Ligand-Katalysatoren setzt sich Butadien zu wenig 4-Vinylcyclohexen und überwiegend cis,cis-Cyclooctadien-(1,5) um. Der wirksamste Katalysator für die Achtringbildung enthält als zusätzlichen Liganden Tri(o-phenyl-phenyl)phosphit [5].

Durch gleichzeitige Reaktion von Butadien und Äthylen an solchen Katalysatoren gelingt die Synthese von cis,trans-Cyclo-deca-1,5-dien [6].

Anstelle von Äthylen lassen sich auch substituierte Acetylene zusammen mit Butadien umsetzen. Aus Butin-(2) und Butadien bildet sich zum Beispiel 4,5-Dimethyl-cis,cis,trans-cyclodeca-1,4,7-trien [7].

Kombiniert man die katalytische Cyclodecatriensynthese mit einer Folge klassischer Reaktionen, so lassen sich cyclische Monoalkine und Dialkine über bicyclische bzw. tricyclische Zwischenstufen um acht bzw. sechzehn C-Atome ringerweitern [8]. Aus Cyclododecin kann z.B. Cycloeicosan und aus Cyclotetradecadiin-(1,8) Cyclotriacontan hergestellt werden.

Ausgangspunkt der eigenen Arbeit war die erst kürzlich beschriebene Beobachtung, daß Butadien am Nickel-Ligand-Katalysator nicht nur zu 4-Vinylcyclohexen und cis,cis-Cyclooctadien-(1,5), sondern auch zu cis-1,2-Divinylcyclobutan dimerisiert werden kann [9].

Cis-1,2-Divinylcyclobutan wurde erstmals von E. Vogel [10] in einer vielstufigen Synthese ausgehend vom Bicyclo-(4,2,0)-octen-(3) dargestellt. Auch durch photosensibilisierte Dimerisation von Butadien-(1,3) bildet sich cis-1,2-Divinylcyclobutan (8 - 17 %) im Gemisch unter anderem mit trans-1,2-Divinylcyclobutan [11].

Im Gegensatz zu allen anderen bisher an Nickel-Katalysatoren dargestellten Verbindungen bildet sich cis-1,2-Divinylcyclobutan als kinetisch kontrolliertes Produkt. Bis zu einem Umsatz von 85 % des eingesetzten Butadiens bildet sich der Vierring mit einer Ausbeute von ca. 40 %. Wird das Butadien vollständig umgesetzt, so lagert sich der ursprünglich gebildete Vierring am Katalysator überwiegend in Cyclooctadien-(1,5) um.

Nach orientierenden Versuchen verläuft die katalytische Umlagerung nach der nullten Reaktionsordnung bezogen auf den Vierring [12].

Eine genauere kinetische Untersuchung der katalytischen Umlagerung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans erschien daher lohnenswert. Insbesondere aber habe ich die Kinetik der katalytischen Cyclodimerisation von Piperylen an drei Katalysatoren und die Codimerisation von Piperylen mit Butadien an einem Katalysator untersucht.

2. Zur katalytischen Umlagerung des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans in *cis,cis*-Cyclooctadien-(1,5)

Die katalytische Umlagerung des Divinylcyclobutans in Cyclooctadien war bisher nur so verfolgt worden, daß man nach Entfernen des Katalysators zu bestimmten Zeiten den Brechungsindex der Reaktionsmischung bestimmte [12]. Ich habe diese Umlagerung auch durch genaue dilatometrische Messungen untersucht.

Ich hielt folgende Arbeitsweise ein: Bei -40°C löste ich *cis*-[Cyclooctadien-(1,5)]-Nickel(0) und Tri-(*o*-phenyl-phenyl)-phosphit im Molverhältnis 1:1 in *cis*-1,2-Divinylcyclobutan. Das Molverhältnis Nickel:Vierring betrug 1:48. Der Reaktionslösung entnahm ich jeweils eine Dilatometerfüllung (~ 8 ml) sowie zwei Proben von ca. 1 ml, die unter Argon in Ampullen abgefüllt wurden. Das Dilatometer stellte ich in einen auf 30°C bzw. 40°C eingestellten Thermostaten. Zu bestimmten Zeiten entnahm ich die Proben und desaktivierte den Katalysator durch Zugabe von Triphenyl-



Abbildung 1

phosphit (auf 1 Mol Nickel 3 Mol Triphenylphosphit). Nach Abkondensieren bei 10^{-4} mm Hg wurde das Destillat gaschromatographisch analysiert (Versuch 1 und 2).

Das verwendete Dilatometer ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Der nichtkalibrierte Teil des Dilatometers ist spiralförmig ausgeführt, damit die Messung nicht durch einen Wärmestau im Reaktionsgefäß verfälscht wird.

Die Abbildung 2 gibt die Volumenkontraktionskurven bei 30°C und 40°C wieder. Die absolute Volumenkontraktion in % bezogen auf das eingesetzte Butadien berechnete ich mit dem Olivetti-Computer P 203.

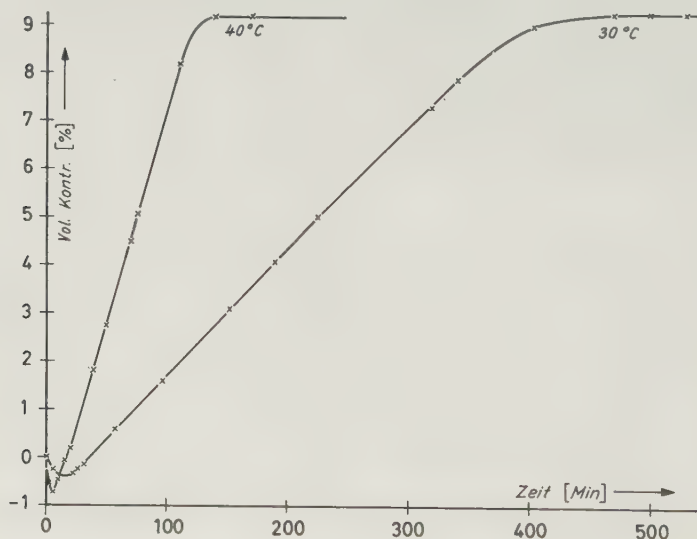
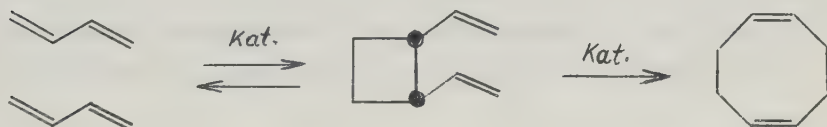


Abbildung 2: Die Volumenkontraktions-Zeit-Kurven bei der katalytischen Umlagerung des cis- κ^2 -Divinylcyclobutans bei 30°C und 40°C (Versuch 1 und 2)

Erstaunlicherweise beobachtete ich zunächst statt der erwarteten Volumenkontraktion (Divinylcyclobutan: $d_{20}^4 = 0,80$ und Cyclo-

octadien: $d_{20}^4 = 0,88$) eine geringfügige Expansion der Reaktionslösung. Nach kurzer Zeit erreicht das Volumen ein Maximum. Danach schwenkt die Volumenkontraktionskurve in eine Gerade ein (Reaktion nullter Ordnung).

Wie die gaschromatographischen Analysen zeigen, ist die Volumenexpansion dadurch zu erklären, daß teilweise Butadien gebildet wird. Damit hatte ich erstmals einen Beweis für die Reversibilität der Vierringbildung an einem Nickel-Ligand-Katalysator.



Aus der beobachteten Volumenexpansion berechnete ich, daß das Reaktionsgemisch z.B. bei 40°C nach fünf Minuten 3 - 4 % Butadien enthielt. In der nach 99 Minuten entnommenen Probe konnte ich gaschromatographisch 3,1 % Butadien nachweisen.

Aus der Volumenexpansion geht hervor, daß sich bei 40°C mehr Butadien bildet als bei 30°C .

Wie die im Folgenden eingehend untersuchte Vierringbildung aus trans-Piperylen zeigt, können sich zwischen Vierringen und Dienen thermodynamische Gleichgewichte am Katalysator einstellen.

Ob die bei der Divinylcyclobutan-Umlagerung gebildete Butadienmenge ebenfalls durch ein thermodynamisches Gleichgewicht bestimmt ist, geht aus den bisher angeführten Versuchen noch nicht hervor. Ich konnte allerdings nachweisen, daß bei der katalytischen Umlagerung des Divinylcyclobutans bei 80 mm Hg

ca. 30 % Butadien gebildet werden (Versuch 3). Das zeigt, daß ein Gleichgewicht zwischen cis-1,2-Divinylcyclobutan und Butadien existiert.

Bei 40°C bilden sich aus Divinylcyclobutan ca. 0,7 g Cyclooctadien/g Nickel · Minute. In einem weiteren Versuch setzte ich reines Butadien bei 40°C am gleichen Nickel-Ligand-Katalysator um (Versuch 4). Dabei bilden sich ebenfalls etwa 0,7 g Cyclooctadien/g Nickel · Min. Dies könnte darauf hinweisen, daß sich der Achtring aus Butadien über den Vierring bildet. Weitere Versuche, die das Konzentrations-Zeit-Verhalten der Reaktionsprodukte bei der katalytischen Cyclodimerisation des Butadiens zeigen, stehen noch aus.

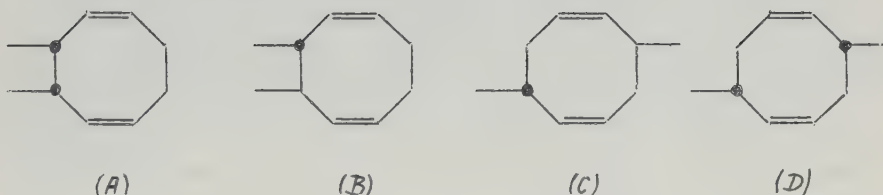
3. Die katalytische Cyclodimerisation des Piperylens

3.1. Darstellung der vier dimethylsubstituierten Cyclooctadiene bei vollständigem Umsatz des Piperylens

In einigen schon vor Beginn meiner Arbeit durchgeführten Versuchen [13] konnte gezeigt werden, daß sich katalytisch aus Piperylen die vier möglichen dimethylsubstituierten Cyclooctadiene darstellen lassen. +)

+) Alle aus Piperylen an Ni-Katalysatoren dargestellten Acht- und Vierringverbindungen sind in einem Formelschema am Ende der Arbeit zusammengestellt.

Die Identifizierung der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wird in Kapitel 6 zusammenhängend beschrieben, da andernfalls der Zusammenhang in der Diskussion verloren ginge.



(A) - (D) bilden sich bei nahezu vollständigem Umsatz eines Piperilylen-Isomerengemischs am Ni-Tri-(o-phenyl-phenyl)phosphit-Katalysator mit einer Ausbeute von ca. 90 %.

Am gleichen Katalysator entstehen aus reinem cis-Piperilylen ebenfalls alle vier Achtringe, wenn auch mit etwas anderer Verteilung der Isomeren. Dagegen erhält man nahezu ausschließlich die beiden Achtringe B und C bei der katalytischen Dimerisation von reinem trans-Piperilylen.

In eigenen Versuchen untersuchte ich die Abhängigkeit der Isomerenverteilung der Dimethylcyclooctadiene von der Konfiguration des eingesetzten Piperilylens an drei verschiedenen Katalysatorsystemen.

Ich setzte jeweils sowohl reines cis- bzw. trans-Piperilylen als auch ein Gemisch von 36 % trans- und 64 % cis-Piperilylen ein. Reaktionstemperatur (30°C) und Molverhältnis Ni:Dien = 1:48 hielt ich bei allen Versuchen konstant. Die Nickel-Katalysatoren enthielten jeweils einen phosphorhaltigen Liganden. Im Katalysator I war der zusätzliche Ligand Tri-(o-phenyl-phenyl)phosphit. Bei den Katalysatoren II und III verwendete ich Triphenylphosphin bzw. Tricyclohexylphosphin. Ni und Ligand setzte ich immer im Molver-

hältnis 1:1 ein. Bei den Versuchen 5 bis 13 wurde die Katalyse erst bei möglichst vollständigem Umsatz des Piperylens unterbrochen. Den Ablauf der Reaktion verfolgte ich anhand der Volumenkontraktion. Danach war die Piperylen-Dimerisation am Katalysator I nach einer Woche, am Katalysator II nach etwa einem Monat beendet. Bei der Umsetzung am Katalysator III enthielt das Reaktionsgemisch auch nach einer Reaktionszeit von drei Monaten noch ca. 7 % Piperylen.

In Tabelle 1 sind die bei diesen Versuchen erreichten Ausbeuten an Dimethylcyclooctadienen in Abhängigkeit vom Katalysator-Typ und von der Zusammensetzung des Piperylens zusammengestellt.

	Katalysator I	Katalysator II	Katalysator III
Ligand	$P(O-C_6H_4-O-C_6H_5)_3$	$P(C_6H_5)_3$	$P(C_6H_{11})_3$
trans-Piperylen			
	Versuch 5	Versuch 8	Versuch 11
Achtring-Ausbeute	96 %	85 %	75 %
cis-Piperylen			
	Versuch 6	Versuch 9	Versuch 12
Achtring-Ausbeute	90 %	78 %	77 %
cis- und trans-Piperylen			
	Versuch 7	Versuch 10	Versuch 13
Achtring-Ausbeute	91 %	77 %	70 %

Tabelle 1: Die Abhängigkeit der Achtring-Ausbeuten von der Zusammensetzung des eingesetzten Piperylens und vom zusätzlichen Liganden (Versuch 5 - 13).

Man erkennt, daß die Ausbeute an Achtringen beim Katalysator I am größten ist. Bei den Katalysatoren II und III nimmt die Ausbeute an Dimethylcyclooctadienen in der angegebenen Reihenfolge ab. Eine ähnliche Abhängigkeit von den hier verwendeten Katalysatoren wurde schon bei der Cyclodimerisation des Butadiens beobachtet. [2]

Auch bei der Cyclodimerisation des Piperylens nimmt die Achtring-Ausbeute mit zunehmendem Donatorcharakter des zusätzlichen Liganden ab. Als Nebenprodukte bilden sich überwiegend nicht weiter identifizierte Sechsringe.

3.1.1. Isomerenverteilung der Dimethylcyclooctadiene

Die Verteilung der isomeren Dimethylcyclooctadiene ist ebenfalls von der Art des verwendeten Katalysators, aber auch von der Zusammensetzung des eingesetzten Piperylens abhängig (s. Tab. 2).

Wie man sieht, ist der prozentuale Anteil der am Katalysator III gebildeten Achtringe nahezu unabhängig davon, ob reines cis-Piperylen, reines trans-Piperylen oder ein Gemisch der isomeren Piperylene umgesetzt wird. Am Katalysator II erhält man bei der Cyclodimerisation eines Gemischs der isomeren Piperylene nahezu gleiche Anteile der verschiedenen Achtringe wie beim Umsatz von reinem cis-Piperylen. Setzt man statt dessen reines trans-Piperylen am Katalysator II um, so erhält man eine deutlich andere Produktverteilung. Noch stärker sind die Unterschiede beim Katalysator I. Man erhält auch aus reinem cis-Piperylen eine andere Zusammensetzung der Achtringe als bei der Dimerisation eines Gemischs von cis- und trans-Piperylen.

eingesetztes Piperylen	Acht- ring	Kataly- sator I	Kataly- sator II	Kataly- sator III
cis- Piperylen	A	26,6 %	8,3 %	6,0 %
	B	14,9 %	35,8 %	66,6 %
	C	40,2 %	15,7 %	6,3 %
	D	18,3 %	40,2 %	21,0 %
trans- Piperylen	A	1,9 %	1,7 %	4,4 %
	B	63,8 %	63,7 %	74,7 %
	C	33,0 %	26,5 %	6,4 %
	D	1,3 %	8,0 %	14,4 %
cis- und trans-Pipery- len (36 : 64)	A	31,9 %	7,9 %	6,2 %
	B	19,8 %	37,2 %	65,8 %
	C	26,5 %	16,3 %	6,2 %
	D	21,8 %	38,6 %	21,8 %

Tabelle 2: Die prozentualen Anteile der einzelnen Achtringisomeren ($\Sigma = 100\%$) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des eingesetzten Piperylens und vom Katalysator (Versuch 5 bis 13)

Erst durch weitere, im Folgenden beschriebene Versuche können die oben wiedergegebenen Zusammenhänge gedeutet werden. In der in Tab. 2 angegebenen Reihenfolge wird an den Katalysatoren I bis III in zunehmendem Maße eine Isomerisierung von cis-Piperylen in trans-Piperylen beobachtet. Andererseits ist die Isomerenverteilung der Achtringe am Katalysator III nahezu unabhängig von der Zusammensetzung des Piperylens. Daraus folgt, daß an diesem Katalysator auch eine Isomerisierung von trans-Piperylen in cis-Piperylen abläuft. Den relativ komplizierten Mechanismus dieser Isomerisierung werde ich in Kapitel 7.3. näher erläutern.

3.2. Zur Kinetik der katalytischen Piperylendimerisation

Bei den zuletzt beschriebenen Versuchen wurde die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes erst nach möglichst quantitativem Umsatz des eingesetzten Piperylens untersucht. Deshalb war die Chance gering, als kinetisch kontrollierte Produkte Dimethyldivinylcyclobutane im Reaktionsgemisch nachzuweisen. In einem früheren Versuch konnte jedoch schon gezeigt werden [14], daß sich bei nicht vollständigem Umsatz des cis-Piperylens eine neue Verbindung mit einer Ausbeute von 30 % bildete. Nach dem Hydrieren konnte die Verbindung anhand des NMR-Spektrums als 1-Propyl-2-äthyl-3-methylcyclobutan identifiziert werden.

In eigenen Vorversuchen, bei denen ich ein Gemisch von cis- und trans-Piperylen nur sehr kurze Zeit auf den Katalysator I einwirken ließ, fand ich insgesamt fünf verschiedene Vierringe, deren Ausbeuten sehr stark vom Umsatz des Piperylens abhängig waren. Daher erschien eine systematische kinetische Untersuchung der katalytischen Piperylendimerisation lohnenswert.

3.2.1. Aufbau der Versuche:

Eine erste Information über den Gesamtumsatz bei der katalytischen Piperylendimerisation erhält man am einfachsten durch dilatometrische Messungen. Genauere Daten über die Abhängigkeit der Konzentration der im Reaktionsgemisch enthaltenen Verbindungen von der Zeit gewann ich erst durch gaschromatographische Analysen.

Wegen der thermischen Empfindlichkeit der gebildeten Vierringe mußten die Reaktionsgemische unter schonenden Bedingungen gaschromatographisch untersucht werden (s. allgemeine Hinweise im Experimentellen Teil).

Bei den Versuchen wurde wiederum reines cis- bzw. reines trans-Piperylen sowie ein Gemisch von 36 % trans- und 64 % cis-Piperylen an den Katalysatoren I, II und III umgesetzt. Ich löste die eingewogenen Katalysatorkomponenten in dem 1,3-Dien bei -40°C , um einen vorzeitigen Umsatz des Piperylens zu vermeiden. Wieder hielt ich das Molverhältnis $\text{Ni} : \text{Dien} = 1:48$ konstant.

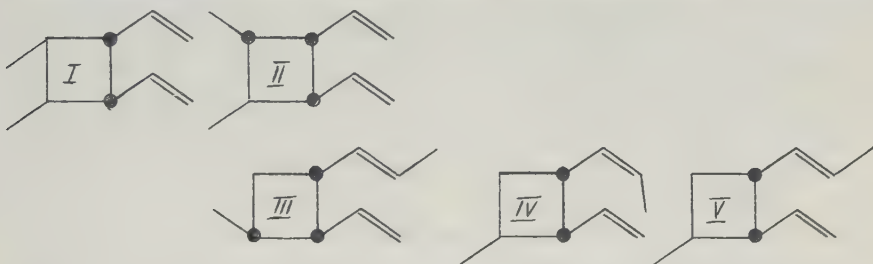
Wegen der großen Flüchtigkeit des nichtumgesetzten Piperylens waren die gaschromatographischen Analysen schlecht reproduzierbar. Deshalb wurde den Reaktionsgemischen als innerer Standard in der Regel n-Octan zugesetzt. (gesamte Reaktionsmischung ~ 20 ml). Der Reaktionsmischung entnahm ich 5 - 6 Proben von je 1 - 2 ml sowie eine Dilatometerfüllung (~ 8 ml). Die in Ampullen abgefüllten Proben und das Dilatometer stellte ich dann in einen auf $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ eingestellten Thermostaten. Zu bestimmten Zeiten entnahm ich eine Probe. Der Katalysator wurde durch Zusatz von etwa 3 mMol Triphenylphosphit pro mMol Katalysator deaktiviert und das Olefingemisch bei 10^{-4} Torr abkondensiert. Das Destillat analysierte ich gaschromatographisch.

Die genauen Gewichtsmengen der im Reaktionsgemisch enthaltenen Olefine konnten aus den gaschromatographischen Analysen über den inneren Standard berechnet werden. Für diese Rechnungen setzte ich den Olivetti-Computer Programma 203 ein.

Bei den kinetischen Versuchen studierte ich den Umsatz des eingesetzten Piperylens, die jeweiligen Konzentrationen an Vier- und Achtring-Isomeren sowie die Isomerenverteilung im nichtumgesetzten Piperylen.

3.2.2. Vier- und Achtringbildung bei der katalytischen Piperylendimerisation

Neben den vier Dimethylcyclooctadienen können theoretisch zehn Dimethyldivinylcyclobutane ⁺⁾ entstehen. Katalytisch bilden sich jedoch nur die folgenden fünf in nennenswerten Ausbeuten:



Anders als bei der katalytischen Butadiendimerisation bilden sich die Vierringe aus Piperylen zu Beginn der Reaktion schneller als die Achtringe (siehe z.B. Abb.3 und 4).

⁺⁾ Der Einfachheit halber werden alle Vierringderivate der vorliegenden Reihe abweichend von der korrekten Nomenklatur als Dimethyldivinylcyclobutane bezeichnet.

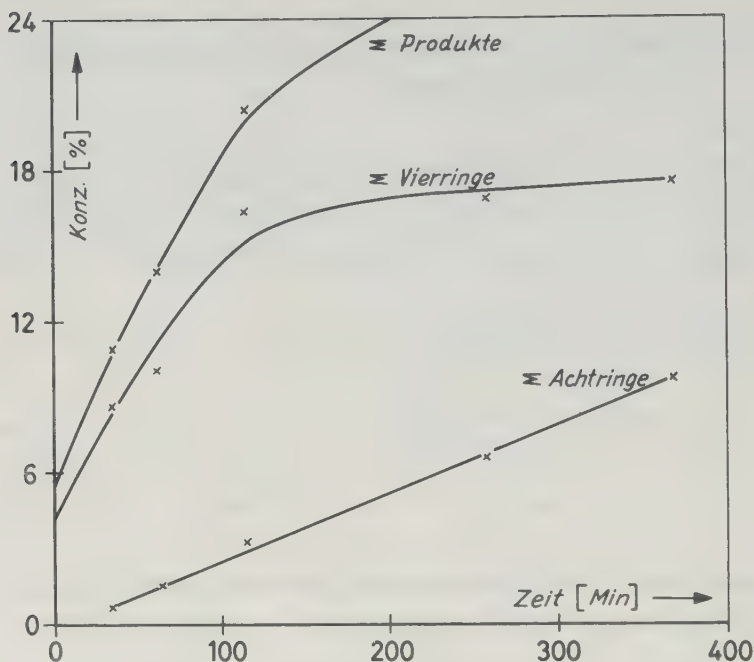


Abbildung 3: Bildungsgeschwindigkeiten der Acht- und Vierringe aus trans-Piperylen am Katalysator I. Reaktionstemperatur 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 14)

Bei der Piperylendimerisation hängt außerdem die Geschwindigkeit der Achtringbildung sehr stark vom zusätzlichen Liganden am Nickel ab. Verwendet man anstelle des Katalysators I die Katalysatoren II und III, so wird die Bildungsgeschwindigkeit der Achtringe, nicht jedoch die der Vierringe stark herabgesetzt (s. Abb. 4).

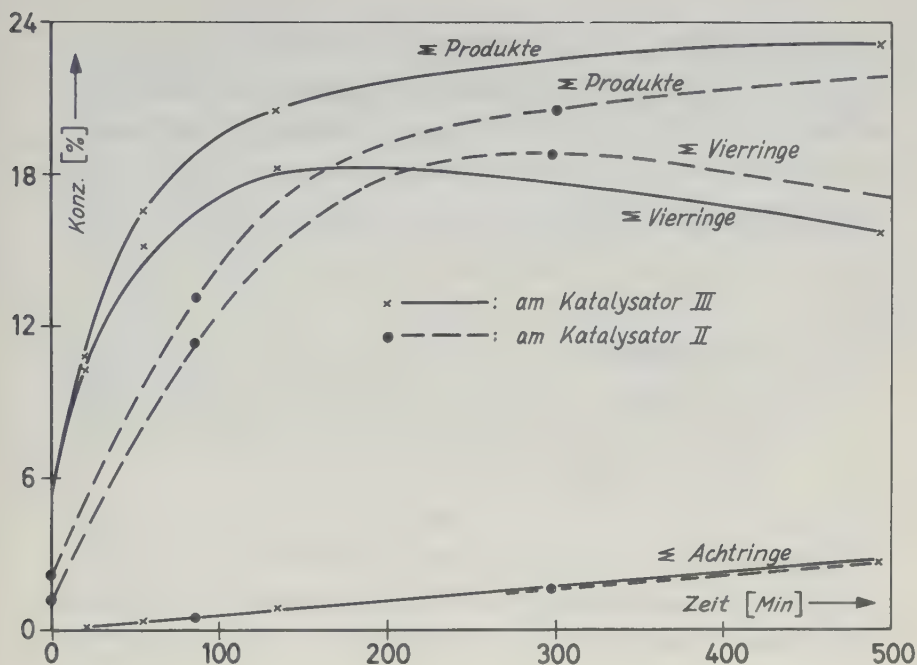


Abbildung 4: Bildungsgeschwindigkeiten der Acht- und Vierringe aus trans-Piperylen an den Katalysatoren II und III. Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 15 und 16)

Man sieht, daß zu Beginn der Katalyse bei Verwendung von Katalysator III nahezu ausschließlich Dimethyldivinylcyclobutane entstehen.

Zwischen Butadien- und Piperylendimerisation besteht ein weiterer Unterschied hinsichtlich der Abhängigkeit der Konzentration der im Reaktionsgemisch gebildeten Vierringe von der Zeit. Während die Konzentration des cis-1,2-Divinylcyclobutans im Reaktionsgemisch bis zu einem Umsatz von etwa 85 % linear mit der Reaktionszeit ansteigt [2], besitzen die Konzentrations-Zeit-Kurven für Dimethyldivinylcyclobutane in der Regel schon bei

kleineren Umsätzen einen Knickpunkt. Deshalb beobachtete ich auch bei fast allen Piperylendimerisationen schon anhand der Volumenkontraktion, daß die Umsatzgeschwindigkeit des Piperylens - anders als die des Butadiens - nach kurzen Reaktionszeiten langsamer wurde (siehe Abb. 3 und 4).

3.2.2.1. Abhängigkeit der Konzentration der Dimethyldivinylcyclobutan- und Dimethylcyclooctadien-Isomeren bei der katalytischen Cyclodimerisation von trans-Piperylen von der Zeit

Aus trans-Piperylen bilden sich katalytisch nur zwei isomere Dimethyldivinylcyclobutane. Durch Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zweier trans-Piperylene entsteht Dimethyldivinylcyclobutan (II):



Durch Schwanz-Kopf-Verknüpfung entsteht Dimethyldivinylcyclobutan (III):



Wie schon in Abschnitt 3.1.1. beschrieben wurde, entstehen neben diesen beiden Vierring-Verbindungen noch die zwei Dimethylcyclooctadien-Isomeren (B) und C).

Da bei der katalytischen Dimerisation eines Gemischs von cis- und trans-Piperylen und auch zum Teil bei der Dimerisation von cis-Piperylen außerdem drei weitere Vierringe und zwei weitere Achtringe entstehen, soll der Übersichtlichkeit halber zuerst die katalytische Dimerisation von trans-Piperylen im Detail besprochen werden.

Aus den Abb. 5, 6 und 7 erkennt man, wie die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Vierring- und Achtring-Isomeren von der Art der zusätzlichen phosphorhaltigen Liganden abhängen.

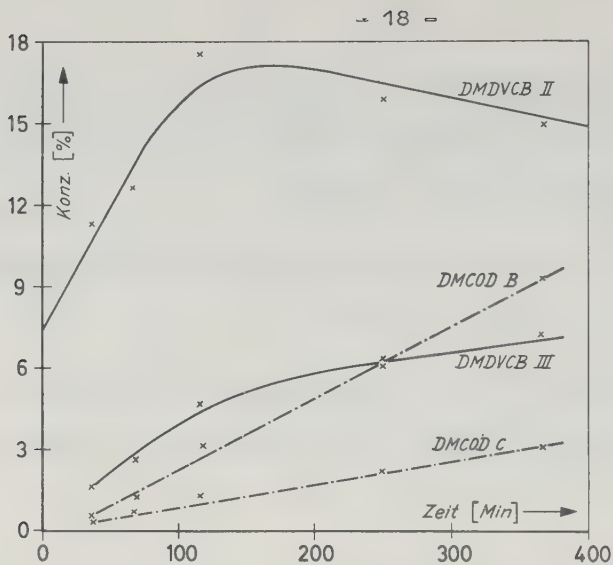


Abbildung 5: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus trans-Piperylen am Katalysator I (Versuch 14). Temperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48

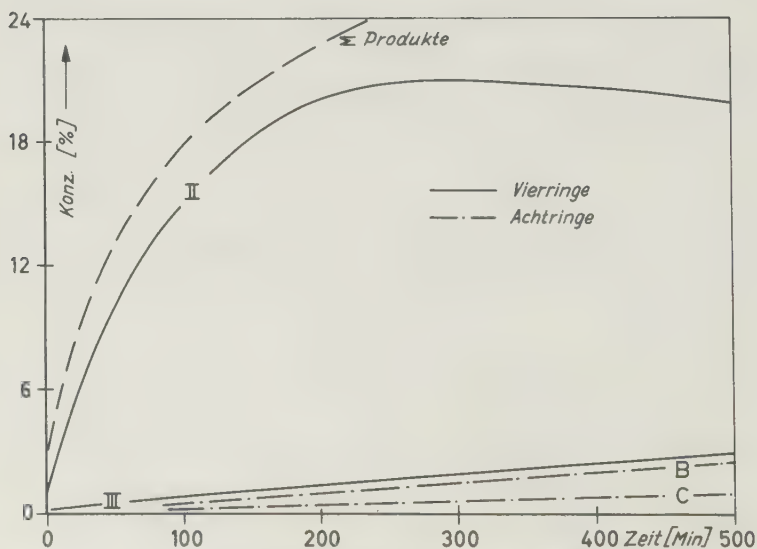


Abbildung 6: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus trans-Piperylen am Katalysator II (Versuch 15). Temperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48

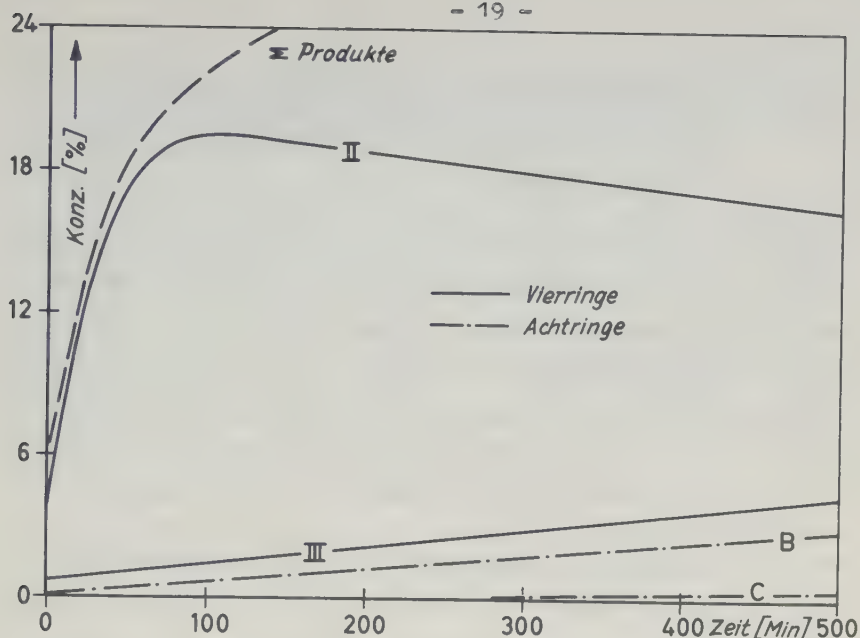


Abbildung 7: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus trans-Piperylen am Katalysator III (Versuch 16). Temperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48

Die Vierringe II und III entstehen aus trans-Piperylen in kinetisch kontrollierter Reaktion. Da beide Verbindungen bei vollständigem Piperylenumsatz nicht mehr nachzuweisen sind, muß jede Verbindung während der Katalyse im Reaktionsgemisch zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Konzentrationsmaximum durchlaufen. Zwischen den aus trans-Piperylen gebildeten Vierringen (II) und (III) besteht jedoch bezüglich des Zeitpunktes, bei dem diese Konzentrationsmaxima überschritten werden, ein großer Unterschied. Während im beobachteten Zeitbereich die Konzentrations-Zeit-Kurven des Dimethyldivinylcyclobutans (III) noch geradlinig ansteigen, erreicht das Dimethyldivinylcyclobutan (II) je nach Katalysator schon nach 100 bis 300 Minuten eine maximale Konzentration.

3.2.2.1.1. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen
trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan und
trans-Piperylen

Erstaunlich erscheint zunächst die Tatsache, daß das Dimethyl-divinylcyclobutan (II) auch am Katalysator III sehr schnell ein Konzentrationsmaximum erreicht, obwohl die anderen Produkte nur mit geringer Bildungsgeschwindigkeit entstehen. Bei diesem Katalysator kommt daher das Konzentrationsmaximum sicher nicht dadurch zustande, daß sich Dimethyldivinylcyclobutan (II) sehr schnell am Katalysator in ein stabiles Produkt umlagert.

Wie ich im Folgenden beweisen werde, kann das Auftreten des Maximums jedoch dadurch erklärt werden, daß sich Dimethyldivinylcyclobutan (II) mit trans-Piperylen am Katalysator in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ein solches Gleichgewicht wurde bisher an Nickel-Katalysatoren noch nicht beobachtet.

Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, besteht zwischen den Konzentrationen des Vierrings (II) und des trans-Piperylens die durch das Massenwirkungsgesetz gegebene Beziehung:

$$K = \frac{[\text{Vierring II}]}{[\text{trans-Piperylen}]^2}$$

Danach nimmt die Konzentration des Vierrings (II) im Reaktionsgemisch wieder ab, wenn sich andere Produkte bilden.

Setze ich z.B. die aus den Versuchen 14 und 16 berechneten Konzentrationen des Vierrings II und des trans-Piperylens im Reaktionsgemisch (Mol/l) in die obige Gleichung ein, so erhalte ich

für K nahezu einen konstanten Wert, sobald der Vierring (II) seine maximale Konzentration erreicht bzw. überschritten hat (s.

Tabelle 3 und 4).

Reaktionszeit [Min.]	114	250	365	530
trans-Piperylen [Mol/l]	4,91	4,58	4,25	4,32
Vierring II [Mol/l]	0,52	0,50	0,48	0,42
$K \cdot 10^2$ [(Mol/l) ⁻¹]	2,2	2,4	2,6	2,2

Tabelle 3: Die Konstante für das Gleichgewicht zwischen Vierring (II) und trans-Piperylen bei 30°C am Katalysator I. (Versuch 14)

Reaktionszeit [Min.]	134	286	493
trans-Piperylen [Mol/l]	5,50	5,57	5,26
Vierring II [Mol/l]	0,77	0,61	0,58
$K \cdot 10^2$ [(Mol/l) ⁻¹]	2,5	2,0	2,1

Tabelle 4: Die Konstante für das Gleichgewicht zwischen Vierring II und trans-Piperylen bei 30°C am Katalysator III (Versuch 16).

Die in Tab. 3 und 4 eingetragenen Werte für K sind nahezu gleich und unabhängig vom Katalysator. Für K ergibt sich ein Mittelwert von $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ [(Mol/l)}^{-1}]$. Die Abweichungen können auf Fehler bei der gaschromatographischen Analyse zurückgeführt werden. Z.B. konnte ich den Anteil des nichtumgesetzten Piperylens in den

Reaktionslösungen nur über den inneren Standard berechnen. Diese Werte sind deshalb mit einem besonders großen Fehler behaftet. Die bei fortschreitender Reaktion beobachtete Volumenkontraktion habe ich bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante nicht berücksichtigt.

3.2.2.1.2. Zur Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan und trans-Piperylen

Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Dimethyldivinylcyclobutan (II) und trans-Piperylen zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit. In Abb. 8 sind die aus den kinetischen Untersuchungen am Katalysator III bei 0°C und 30°C gewonnenen Kontraktionskurven wiedergegeben.

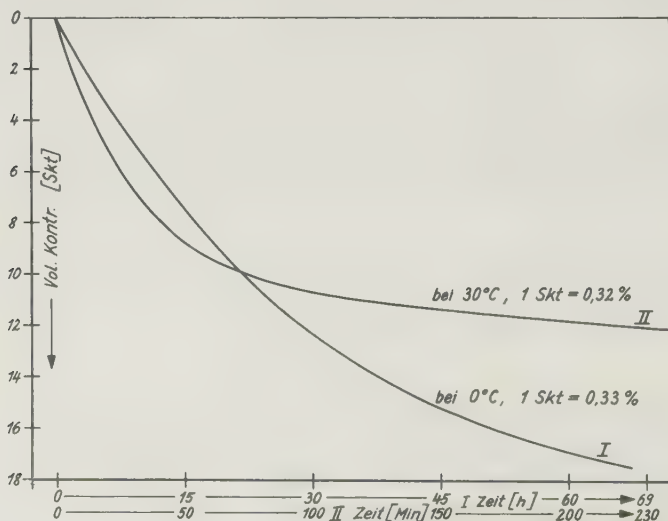


Abbildung 8: Die Volumenkontraktion bei der Cyclodimerisation des trans-Piperylens am Katalysator III bei 30°C (Versuch 16) und bei 0°C (Versuch 17). Ni:Dien = 1:48.

Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches von Versuch 17 zeigt, daß die im Reaktionsgemisch erreichte Konzentration an Vierring (II) bei 0°C etwa doppelt so groß ist wie bei 30°C (Versuch 16).

Die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch Temperaturänderung läßt sich durch einen einfachen Dilatometerversuch demonstrieren (Versuch 18). Wenn Vierring (II) und trans-Piperylen miteinander im Gleichgewicht stehen, hat die Reaktionslösung bei jeder Temperatur ein charakteristisches Volumen. Bei einem Temperatursprung ändert sich das Volumen der Reaktionslösung zuerst schnell. Danach kann man die mit einer langsamen Volumenänderung verbundene Neueinstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes beobachten (s. Abb. 9).

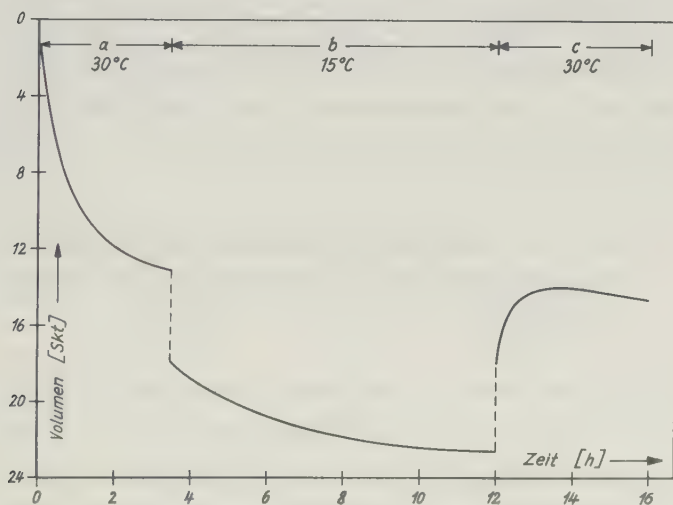


Abbildung 9: Kontraktion und Expansion der Reaktionslösung durch Einstellen des Gleichgewichtes zwischen Vierring (II) und trans-Piperylen am Katalysator (III) bei 30°C , 15°C und 30°C (Versuch 18).

Läßt man eine Mischung von trans-Piperylen und dem Katalysator III bei 30°C reagieren, so hat sich nach etwa zwei Stunden eine für diese Temperatur charakteristische Gleichgewichtskonzentration an Dimethyldivinylcyclobutan (II) eingestellt (Abb. 9a). Stellt man nun das Dilatometer in einen auf 15°C eingestellten Thermostaten, so erfolgt durch diesen Temperatursprung zunächst eine sehr schnelle Volumenkontraktion. Danach nimmt das Reaktionsvolumen durch Verschiebung des Gleichgewichtes langsam weiter ab (Abb. 9b). Erwärmt man nun die Mischung wieder auf 30°C, so erfolgt zunächst durch das Erwärmen eine schnelle, danach eine langsame Volumenexpansion, die durch Verschiebung des Gleichgewichtes zum trans-Piperylen hervorgerufen wird. Die Reaktionslösung nimmt wieder ungefähr das für 30°C charakteristische Volumen ein (Abb. 9c). Der Anfangswert wird nicht ganz erreicht, weil sich in geringem Maße andere Produkte mit höherer Dichte gebildet haben. Da aber am Katalysator III (s. Abb. 7) aus trans-Piperylen außer Dimethyldivinylcyclobutan (II) nur sehr langsam andere Produkte entstehen, läßt sich dieser Versuch mit der gleichen Reaktionslösung mehrmals wiederholen.

3.2.2.2. Zur Kinetik der katalytischen Dimerisation des reinen cis-Piperylens und eines Gemisches der isomeren Piperylene

Aus reinem cis-Piperylen entstehen am Katalysator III dieselben isomeren Acht- und Vierringe wie aus einem Gemisch von cis- und trans-Piperylen. Wieder ist an diesem Katalysator die Bildungsgeschwindigkeit der Achtringe sehr gering. Vergleicht man die beiden Versuchsserien - in der einen wurde reines cis-Piperylen (Versuch 19), in der anderen ein Isomerengemisch eingesetzt (Versuch 20) - so unterscheiden sich diese jedoch in der Abhän-

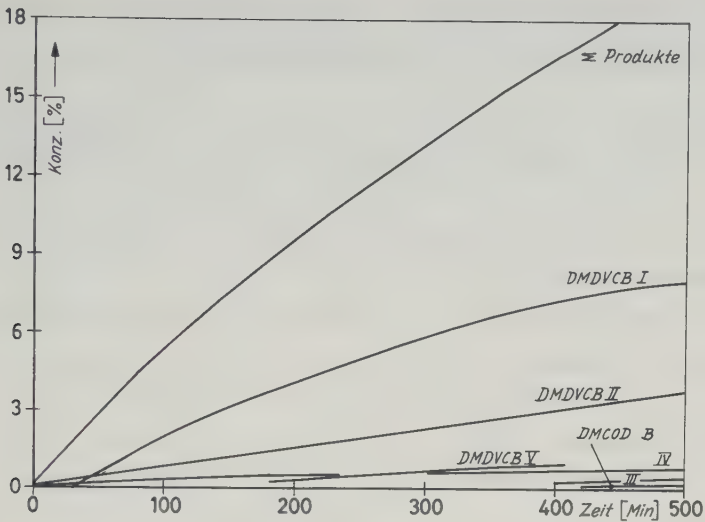


Abbildung 10: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus cis-Piperylen am Katalysator III. Reaktionstemperatur 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 19)

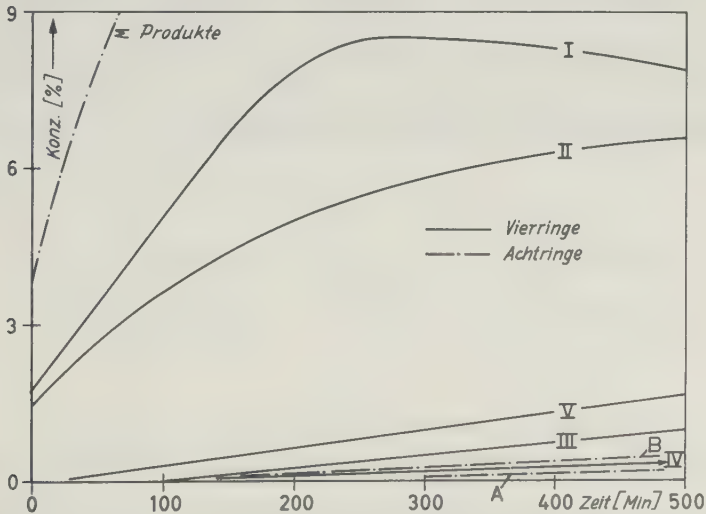


Abbildung 11: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus 36 % trans- und 64 % cis-Piperylen am Katalysator III. Reaktionstemperatur 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 20)

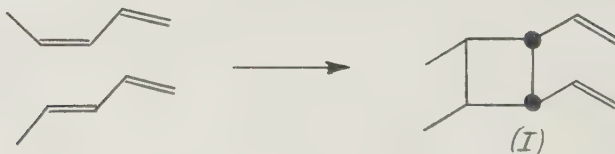
gigkeit der Konzentration der im Reaktionsgemisch vorhandenen Verbindungen von der Zeit (s. Abb. 10 und 11).

3.2.2.2.1. Die katalytische Isomerisierung von cis-Piperylen

Die Tatsache, daß aus reinem cis-Piperylen und einem Piperylen-isomerengemisch die gleichen Produkte entstehen, kann durch eine Isomerisierung des cis-Piperylens erklärt werden. Gaschromatographisch läßt sich nachweisen, daß mit zunehmender Reaktionszeit im nichtumgesetzten Piperylen der Anteil an trans-Piperylen ansteigt. Mit dieser Isomerisierung läßt sich auch die unterschiedliche Abhängigkeit der Konzentration der aus cis-Piperylen bzw. aus einem Isomerengemisch gebildeten Produkte von der Zeit zwanglos deuten.

Der Vierring (II) bildet sich aus dem Gemisch der Piperylene schneller, als wenn reines cis-Piperylen eingesetzt wird.

Wie ich auch durch andere Versuche beweisen konnte (vergl. Kapitel 3.2.2.3.1.), entsteht Dimethyldivinylcyclobutan (I) durch Codimerisation aus cis- und trans -Piperylen:



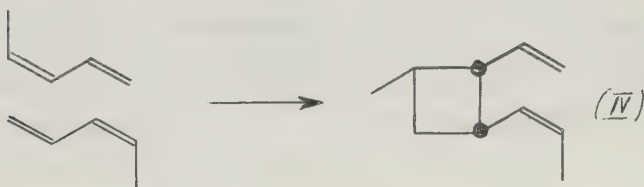
Die Konzentrations-Zeit-Kurve des Vierrings I erreicht bei der Dimerisation des Gemisches nach kurzer Zeit ein Maximum. Setzt man jedoch reines cis-Piperylen ein, so erreicht der Vierring (I) diese Konzentration erst gegen Ende des untersuchten Zeitbe-

reichs.

Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß bei der Dimerisation von cis-Piperylen am Katalysator III - und wie später gezeigt wird auch an den Katalysatoren II und I - der Vierring (II) eher gebildet wird, als der Vierring (I). Daraus kann man schließen, daß der Vierring (II) in geringem Maße auch aus cis-Piperylen gebildet wird. Dies werde ich später noch eingehender diskutieren.

Die Vierringe (III), (IV) und (V) bilden sich am Katalysator III nur sehr langsam.

Dimethyldivinylcyclobutan (IV) bildet sich durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung aus zwei cis-Piperylenen:



Dimethyldivinylcyclobutan (V) entsteht aus einem cis- und einem trans-Piperylenmolekül:



Daher entsteht der Vierring (IV) aus reinem cis-Piperylen, der Vierring (V) aber aus dem Isomerengemisch etwas schneller.

cis-Piperylen wird auch am Katalysator II isomerisiert. Deshalb erhielt ich ähnliche Konzentrations-Zeit-Kurven bei der Dimerisation des reinen cis-Piperylens bzw. eines Piperylenisomerengemisches wie am Katalysator III.

Die Konzentrations-Zeit-Kurven der entsprechenden Dimerisationen sind in den Abb. 12 und 13 wiedergegeben.

Die Konzentrations-Zeit-Kurven der Dimerisation des cis-Piperylens bzw. der Dimerisation eines Isomerengemischs am Katalysator I sind in Abb. 14 und 15 eingezeichnet. (Versuch 23 und 24) Hier bildet sich aus cis-Piperylen Dimethyldivinylcyclobutan (IV) wesentlich schneller und selektiver als an den beiden bisher besprochenen Katalysatoren. Seine Konzentration im Reaktionsgemisch erreicht auch in dem von mir untersuchten Zeitbereich kein Konzentrationsmaximum.

Enthält das eingesetzte Piperylen aber 36 % trans-Piperylen, so ist die Bildungsgeschwindigkeit des Dimethyldivinylcyclobutans (IV) zu Beginn der Katalyse etwa fünfmal langsamer. Daraus geht hervor, daß trans-Piperylen wesentlich bevorzugter als cis-Piperylen von diesem Katalysator umgesetzt wird.

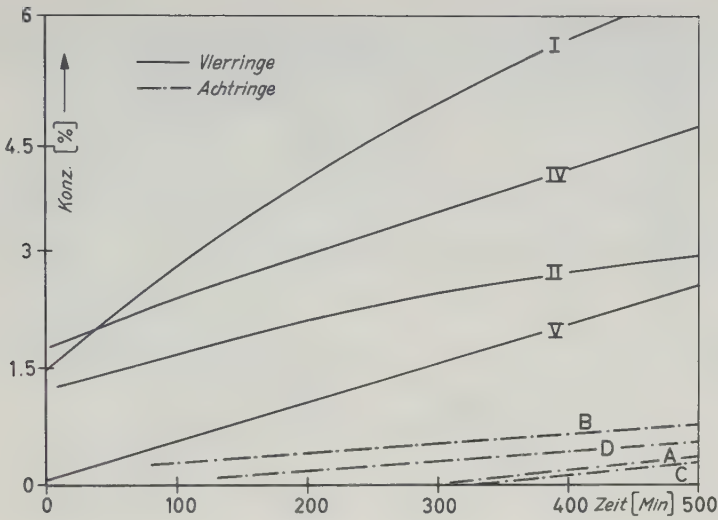


Abbildung 12: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus cis-Piperylen am Katalysator II. Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:49 (Versuch 21).

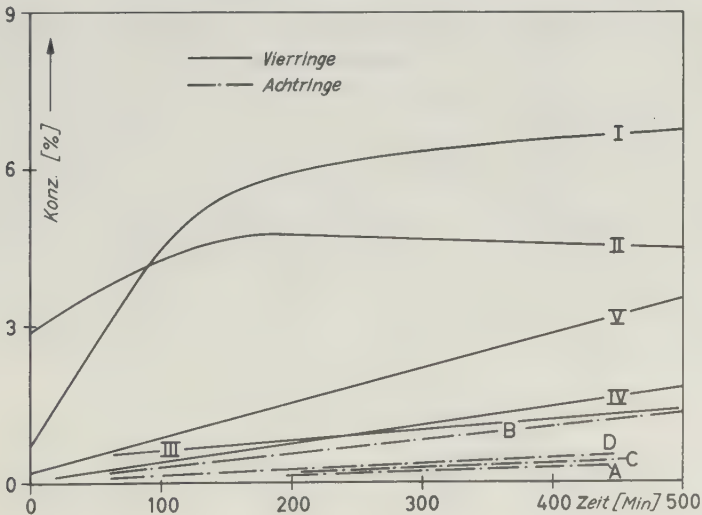


Abbildung 13: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus 36 % trans- und 64% cis-Piperylen am Katalysator II. Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 22).

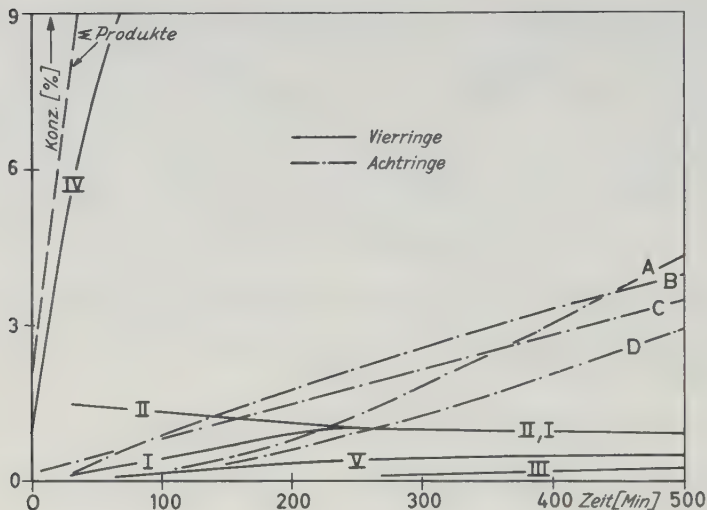


Abbildung 14: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus cis-Piperylen am Katalysator I. Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48 (Versuch 23).

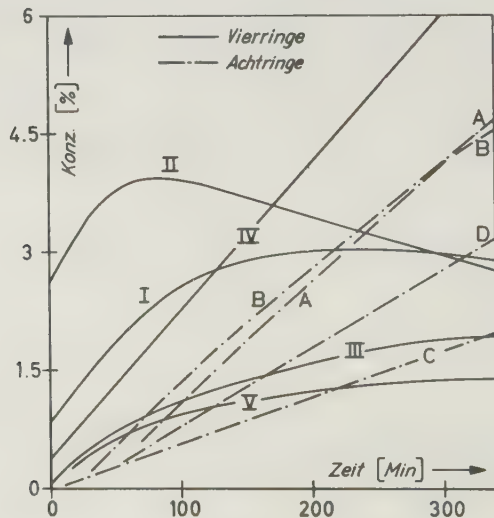


Abbildung 15: Die Konzentrations-Zeit-Kurven für die einzelnen Vier- und Achtringe aus 36 % trans- und 64 % cis-Piperylen am Katalysator I. Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien=1:48 (Vers.24).

3.2.2.2.2. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung des cis-Pipery-
lens in Abhängigkeit vom zusätzlichen Liganden am
Nickel

Dimethyldivinylcyclobutan (IV) entsteht am Katalysator I, wenn ich reines cis-Piperylen einsetze, nur deshalb so bevorzugt, weil die Isomerisierung nur sehr langsam abläuft.

Die Isomerisierungsgeschwindigkeit des cis-Piperylens läßt sich aus der zeitlichen Änderung der im Reaktionsgemisch enthaltenen trans-Piperylenmenge berechnen. Für diese Berechnung muß neben dem nichtumgesetzten trans-Piperylen auch der in den Produkten enthaltene Anteil des trans-Piperylens berücksichtigt werden.

Durch meine, zum Teil erst später beschriebenen Versuche konnte ich zeigen, aus welchen Piperylenisomeren die einzelnen Vierringe sowie die Achtringe (A), (B) und (D) entstehen. Aus den Versuchen geht jedoch klar hervor, daß der Achtring (C) aus zwei cis- oder zwei trans-Piperylenmolekülen entstehen kann. Da ebenfalls bei den meisten anderen, in geringem Maße neben den Vier- und Achtringen gebildeten und nicht näher untersuchten Produkten nicht bekannt ist, aus welchen Piperylenisomeren sie entstehen, läßt sich zu jedem Zeitpunkt der Piperylendimerisationsversuche für die gesamte, durch Isomerisierung entstandene trans-Piperylenmenge nur ein oberer und ein unterer Wert berechnen:

$$\text{trans-Piperylen}_{(\text{min.})} = T + (\text{II}) + (\text{III}) + (\text{B}) \\ + 1/2 [(\text{I}) + (\text{V}) + (\text{A}) + (\text{D})]$$

$$\text{trans-Piperylen}_{(\text{max.})} = \text{trans-Piperylen}_{(\text{min.})} + (\text{C}) + R$$

T = nicht umgesetztes trans-Piperylen

R = unbekannte Produkte

Dabei habe ich nicht berücksichtigt, daß ein geringer Anteil von (B) auch aus cis-Piperylen gebildet werden kann.

Bei der Umsetzung des Gemischs von cis- und trans-Piperylen wird nur das zusätzlich gebildete trans-Piperylen berücksichtigt.

Aus den Abb. 16 und 17 erkennt man, daß cis-Piperylen am Katalysator III wesentlich schneller als am Katalysator I isomerisiert wird. Bei beiden Versuchsserien nimmt die Geschwindigkeit der Isomerisierung des Piperylens ab.

Die Isomerisierung von cis-Piperylen wird hauptsächlich durch das gebildete trans-Piperylen und nicht durch andere Produkte verzögert. Die Isomerisierung verläuft von Reaktionsbeginn an wesentlich langsamer, wenn im ursprünglich eingesetzten Piperylen 36 % trans-Piperylen enthalten sind. (Zum Mechanismus der Isomerisierung s. Kapitel 7.3.).

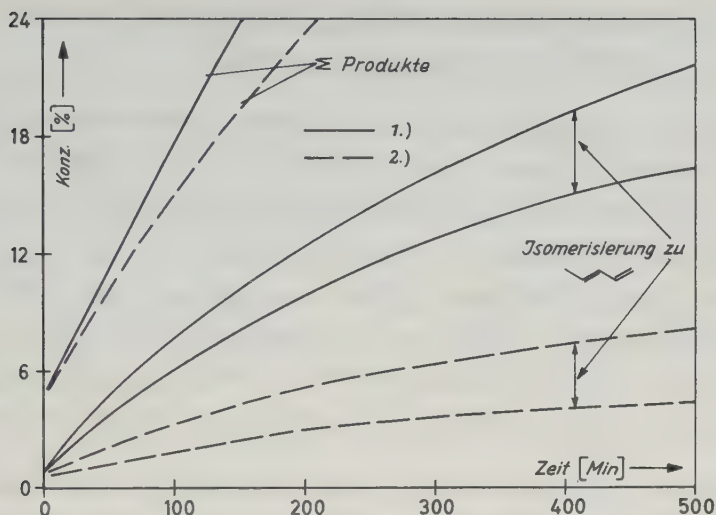


Abbildung 16: Die Isomerisierung des cis-Piperylens am Katalysator I. Eingesetzt: 1.) Reines cis-Piperylen (Versuch 23), 2.) 64% cis-Piperylen und 36 % trans-Piperylen (Versuch 24). Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48.

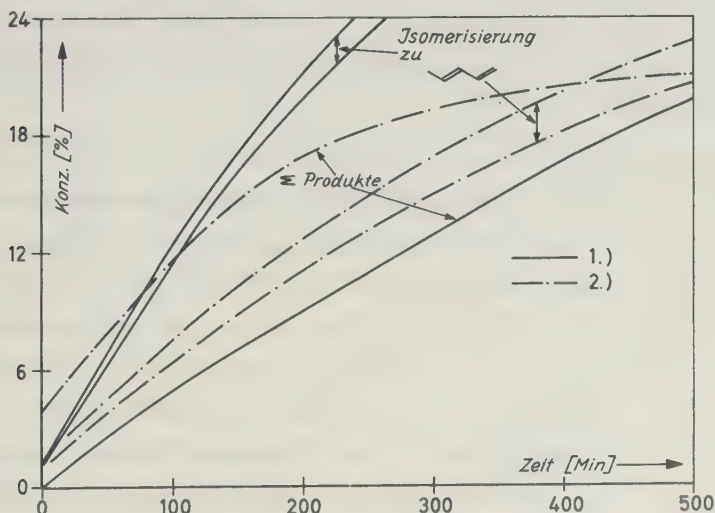


Abbildung 17: Die Isomerisierung des cis-Piperylens am Katalysator III. Eingesetzt: 1.) Reines cis-Piperylen (Versuch 19), 2.) 64 % cis-Piperylen und 36 % trans-Piperylen (Versuch 20). Reaktionstemperatur: 30°C, Ni:Dien = 1:48.

3.2.2.3. Umlagerung und Zerfall der Dimethyldivinylcyclobutane an Nickel-Katalysatoren

Neben der Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans zum cis-cis-Cycloocta-1,5-dien erfolgt am Katalysator auch eine Rückspaltung des Vierrings zum Butadien. Diesen Zerfall des Divinylcyclobutans beobachtete ich - wie bereits beschrieben - erstmals, als ich die Kinetik dieser Umlagerung am Katalysator I dilatometrisch in einer Reaktionskapillare untersuchte. Dabei erfolgte zu Beginn der katalytischen Reaktion statt der erwarteten Volumenkontraktion eine geringfügige Volumenexpansion.

Wie schon aus der Kinetik der katalytischen Piperylendimerisation, insbesondere am Beispiel des Vierringes (II), gefolgert werden kann, bewirken die Nickel-Katalysatoren auch eine Rückspaltung der Dimethyldivinylcyclobutane.

Die Untersuchung des Zerfalls und der Umlagerung der Dimethyldivinylcyclobutane lieferte weitere wichtige Informationen über die komplexen Reaktionsabläufe bei der katalytischen Piperylendimerisation.

Bei den nun zu beschreibenden Versuchen (Versuch 25 bis 36) wurden die Katalysatoren in den reinen Dimethyldivinylcyclobutanen (II), (III) und (IV) sowie in Gemischen der Vierringe (I) und (V) mit den Vierringen (II) bzw. (III) und (IV) gelöst. Das Verhältnis Ni:Vierring = 1:53 sowie die Reaktionstemperatur (30°C) hielt ich bei fast allen Versuchen konstant. Ich benutzte wieder die Katalysatoren I, II und III. Je ein Teil der Reaktionslösung wurde unter Schutzgas in einer Ampulle bei Normaldruck, der Rest in einer Destillationsapparatur unter Vakuum (10 mm Hg) umgesetzt.

3.2.2.3.1. Die mikroskopische Reversibilität der Vierringbildung

Während der Zerfall der Vierringe in Piperylen am Katalysator III besonders glatt verläuft, lagern sie sich am Katalysator I in stärkerem Maße zu Achtringen um.

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität verläuft die Hin- und Rückreaktion über denselben Mechanismus. Deshalb müssen bei der Rückspaltung der Vierringe dieselben Piperylenisomeren entstehen, aus denen sich die Dimethyldivinylcyclobutane ursprünglich gebildet haben.

In diesem Sinne konnte ich gaschromatographisch nachweisen, daß bei der katalytischen Spaltung des Vierrings (III) reines trans-Piperylen entsteht (Versuch 25 bis 27). Bei der Rückspaltung des Vierrings (II) (Versuch 29) bildet sich zu ca. 98 % trans- und zu ca. 2 % cis-Piperylen. Aus dem Vierring (I) entstehen die beiden Piperylenisomeren etwa im Molverhältnis 1:1 (Versuch 31 und 32). Beim Zerfall des Vierrings (IV) bildet sich nahezu reines cis-Piperylen (Versuch 33 - 35).

Durch diese Ergebnisse werden die aufgrund der kinetischen Untersuchungen gemachten Aussagen voll bestätigt.

Bei der Rückspaltung des Vierrings (IV) erhält man nur dann nahezu reines cis-Piperylen, wenn die Versuche im Vakuum ausgeführt werden. Nur wenn das Piperylen sehr schnell aus der Reaktionslösung entfernt wird, kann die Isomerisierung des gebildeten cis-Piperylens weitgehend verhindert werden. In Tab. 5 sind die Isomerenverteilungen des beim katalytischen Zerfall von Dimethyldivinylcyclobutan (IV) gebildeten Piperylens für die Normaldruck- und Vakuumversuche in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator zusammengefaßt.

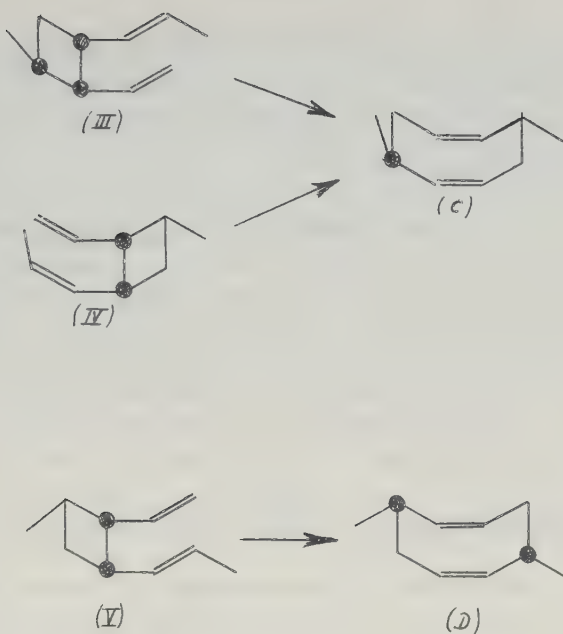
Versuchs- bedingungen	Piperylen- isomere	Katalysator		
		I	II	III
Normal- druck	cis-	88 %	70 %	33 %
	trans-	12 %	30 %	67 %
Vakuum	cis-	99,4 %	95 %	90 %
	trans-	0,6 %	5 %	10 %

Tabelle 5: Verteilung der Isomeren des Piperylens bei der katalytischen Spaltung des Vierrings (IV) in Abhängigkeit vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen (Versuch 33 bis 35).

3.2.2.3.2. Die katalytische Umlagerung der Divinylcyclobutane

Neben der Rückspaltung der Vierringe konnte ich in den selben Versuchen auch deren katalytische Umlagerung in Achtringe untersuchen. Dabei entsteht aus jedem Vierring nur ein bestimmter Achtring. Welche Achtringe sich jeweils bilden, kann dem folgenden Formelschema entnommen werden:





Bei der katalytischen Umlagerung wird aus Dimethyldivinylcyclobutan (III) und (IV) derselbe Achtring (C) gebildet. Da der Vierring (III) aus reinem trans-, (IV) aber aus reinem cis-Piperylen entsteht, kann sich der Achtring (C) letztlich aus cis- oder trans-Piperylen gebildet haben. Beim Vierring (V) beobachtete ich am Katalysator I ausschließlich eine Umlagerung in (D) (Versuch 36).

Aus den kinetischen Untersuchungen der katalytischen Piperylendimerisation (s. Abb. 14) geht hervor, daß sich die Achtringe (A) und (D) am Katalysator I erst nach einer Induktionsperiode bilden. Daraus kann man schließen, daß diese Achtringe aus Zwischenprodukten entstehen. Diese Zwischenprodukte könnten die entsprechenden Vierringe (I) und (V) sein. In der Tat stellt sich am Katalysator I, an dem sich das Dimethylcyclooctadien (A)

besonders schnell bildet, eine niedrigere Grenzkonzentration des Vierrings (I) ein als an den Katalysatoren II und III. Möglicherweise wird diese Konzentration durch einen quasi stationären Zustand bestimmt.

Bei der katalytischen Umlagerung entsteht aus einem Vierring nur dann ein einziger Achtring, wenn das durch Rückspaltung gebildete Piperylen durch Anlegen von Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Ansonsten reagiert dieses wieder mit dem Katalysator unter Bildung auch anderer Vier- und Achtringe.

4. Zur Codimerisation von Butadien mit Piperylen

In früheren Versuchen konnte schon gezeigt werden, daß sich aus Butadien und Piperylen auf katalytischem Wege 3-Methyl-cis,cis-cycloocta-1,5-dien darstellen läßt [13].

Eventuell als Zwischenprodukt gebildetes Methyldivinylcyclobutan wurde jedoch bei diesen Versuchen nicht nachgewiesen. In den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen untersuchte ich deshalb den zeitlichen Ablauf der Codimerisation von Butadien mit Piperylen.

Die Versuche wurden genauso durchgeführt wie die Versuche zur Dimerisation des Piperylens. Die Katalysatoren löste ich in einem Piperylen-Butadien-Gemisch mit 20 - 30 % Butadien. Die Reaktionstemperatur (30°C) hielt ich bei allen Versuchen konstant.

4.1. Die Codimerisation von cis-Piperylen mit Butadien

Bei den in der Kapillare durchgeführten Reaktionen war zu Beginn eine schnelle, danach eine langsamere Volumenkontraktion zu beobachten. Man erhält deshalb Kontraktions-Zeit-Kurven mit deutlichen Knickpunkten.

In Abb. 18 sind die Konzentrations-Zeit-Kurven der bei der Codimerisation von reinem cis-Piperylen mit Butadien gebildeten Butadiendimeren, Piperylendimeren und Codimeren eingezeichnet. Zusätzlich ist der Verlauf der Volumenkontraktion und die Abhängigkeit der Butadienkonzentration von der Reaktionszeit angegeben.

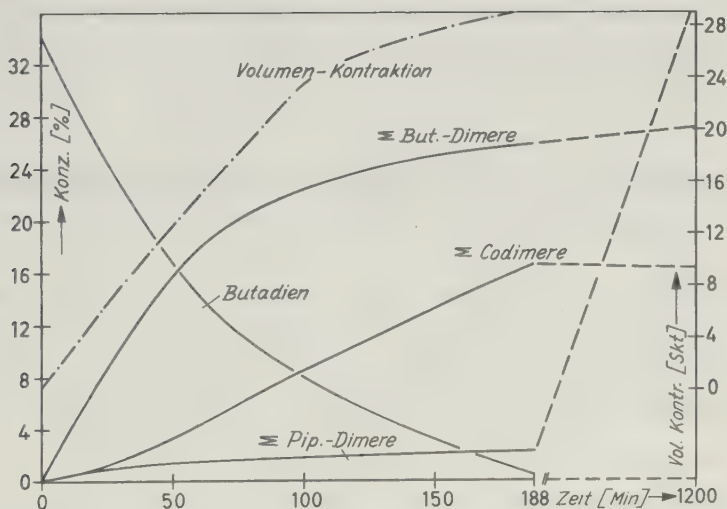


Abbildung 18: Konzentrations-Zeit-Kurven bei der Codimerisation von cis-Piperylen mit Butadien am Katalysator I. Ni:Dien = 1:96. Reaktionstemperatur: 30°C. (Versuch 37)

Nach den gaschromatographischen Analysen der einzelnen Proben wurden zu Beginn der Reaktion bevorzugt Butadien und nur geringe Mengen Piperylen umgesetzt.

Bei höherer Butadien-Konzentration im Reaktionsgemisch bilden sich hauptsächlich Dimere des Butadiens und nur in geringem Maße Codimere aus Butadien und Piperylen sowie "reine" Piperylendimere.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Butadiendimeren wird mit abnehmender Butadienkonzentration im Reaktionsgemisch kleiner. Die Geschwindigkeit der Bildung von Codimeren- bzw. Piperylendimeren ist jedoch bis zu einer Butadien-Konzentration von etwa 5 % konstant. Die Ausbeute an Codimeren bezogen auf das eingesetzte Butadien ist daher besonders groß, wenn die Butadienkonzentration klein ist.

4.1.1. Die Produktverteilung bei der Codimerisation in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Als Butadiendimere entstehen am Katalysator I cis-1,2-Divinylcyclobutan und cis,cis-Cyclooctadien-(1,5). Solange Butadien mit 3-5 % im Reaktionsgemisch vorhanden ist, entsteht sowohl aus cis-Piperylen als auch aus trans-Piperylen als Piperylendimeres praktisch nur Dimethyldivinylcyclobutan (II).

In Gegenwart von Butadien läßt sich aber bei der Codimerisation von cis-Piperylen mit Butadien im Reaktionsgemisch kein durch Isomerisierung gebildetes trans-Piperylen nachweisen (s. Tab.6).

Reaktionszeit	35 Min.	60 Min.	108 Min.	188 Min.
cis-Piperylen %	100	100	91,4	89,3
trans-Piperylen %	Spur	Spur	8,6	10,7
% Butadien im Reaktionsgemisch	15	8,3	2,4	0,9

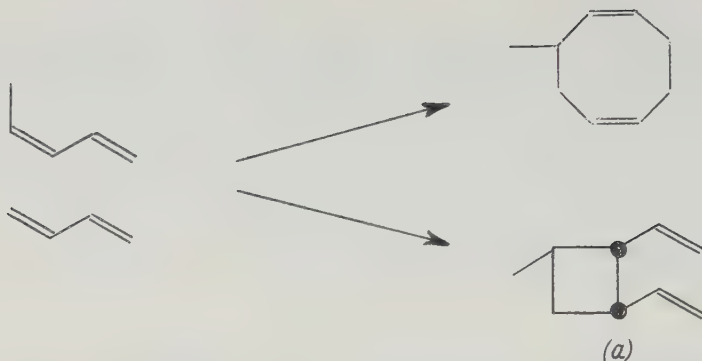
Tabelle 6: Der Anteil der beiden Piperylenisomeren in Abhängigkeit von der Butadienkonzentration.

Wie man sieht, läßt sich im Reaktionsgemisch erst dann trans-Piperylen nachweisen, wenn das Butadien nahezu vollständig abreagiert hat.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch Dimethylcyclooctadiene erst dann im Reaktionsgemisch nachzuweisen sind, wenn die Butadienkonzentration unter den oben angegebenen Grenzwert fällt. Anscheinend wird durch den besseren Komplexbpartner Butadien verhindert, daß die aus zwei Molekülen Piperylen gebildeten Vier-
ringe wieder in den Komplex eintreten.

Diese Beobachtung ist ein wichtiges Argument bei dem in Abschnitt 7.2. diskutierten Reaktionsmechanismus der katalytischen Achtringbildung und der am Katalysator ablaufenden Isomerisierung des Piperylens.

Aus cis-Piperylen und Butadien entstehen zwei codimere Verbindungen: 3-Methylcyclooctadien-(1,5) und Methyldivinylcyclobutan (a):



Die Konzentrations-Zeit-Kurven der bei der Codimerisation von cis-Piperylen und Butadien am Katalysator I gebildeten Produkte sind in Abb. 19 eingezeichnet.

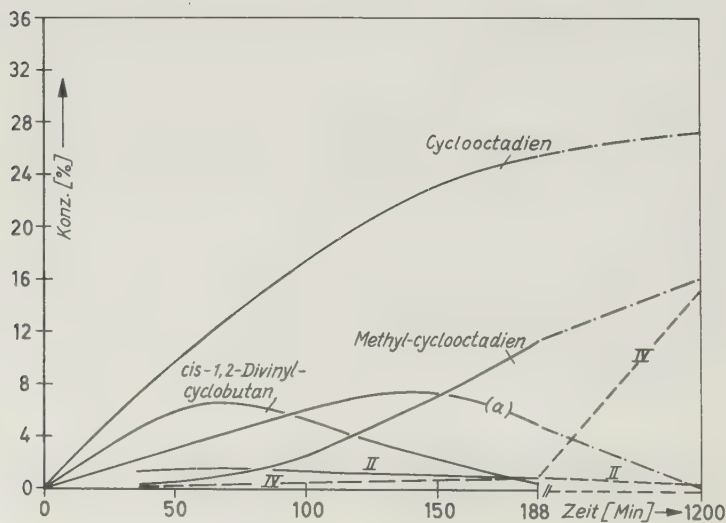


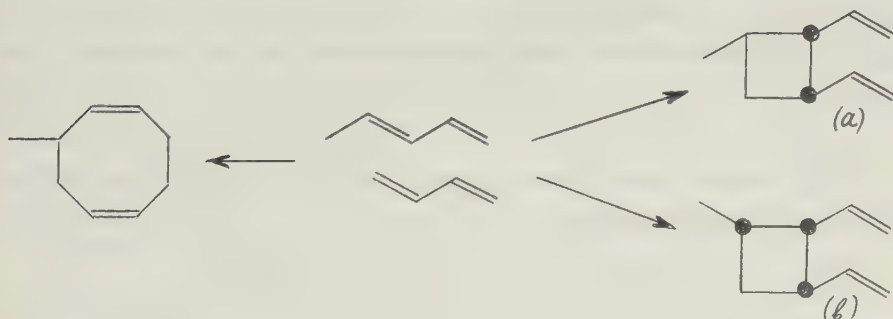
Abbildung 19: Konzentrations-Zeit-Kurven der einzelnen Verbindungen bei der Codimerisation von cis-Piperylen mit Butadien am Katalysator I. s. auch Abb. 18. (Versuch 37)

Man sieht, daß zuerst die Konzentration des cis-1,2-Divinylcyclobutans in der Reaktionslösung ein Maximum überschreitet und danach die Konzentration des Methyldivinylcyclobutans (a). Die Konzentrationen des cis,cis-3-Methylcycloocta-1,5-diens und cis,cis-Cycloocta-1,5-diens steigen zu diesen Zeitpunkten noch an und erreichen schließlich, nachdem die Vierringe im Reaktionsgemisch verschwunden sind, nacheinander einen konstanten Endwert.

Wie bei den Piperylendimeren erfolgt auch bei den Codimeren zu Beginn der Katalyse eine schnellere Bildung der Vier- als der Achtringe. 3-Methyl-cis,cis-cycloocta-1,5-dien bildet sich mit einer Inkubationsperiode, nachdem Methyldivinylcyclobutan (a) schon im Reaktionsgemisch vorhanden ist.

4.2. Die Codimerisation von trans-Piperylen mit Butadien

Bei der Codimerisation von Butadien und trans-Piperylen entsteht neben Methylcyclooctadien und Methyldivinylcyclobutan (a) ein weiteres Isomeres (b) des Methyldivinylcyclobutans (Versuch 38).



Am Katalysator I bilden sich beide Vierringe etwa im Verhältnis Methyldivinylcyclobutan (a) : Methyldivinylcyclobutan (b) $\sim$ 2:1.

Bei einem Codimerisationsversuch am Katalysator III (Versuch 39) bildeten sich beide Methyldivinylcyclobutane etwa gleich schnell. Methyldivinylcyclobutan (a) überschreitet jedoch schneller ein Konzentrationsmaximum im Reaktionsgemisch als Methyldivinylcyclobutan (b).

Am Katalysator III bildet sich neben Divinylcyclobutan und Cyclooctadien durch Butadiendimerisation auch noch 4-Vinylcyclohexen. Dieses wurde in den gaschromatographischen Analysen zusammen mit Dimethyldivinylcyclobutan (II) erfaßt.

4.2.1. Die Codimerisation von trans-Piperylen mit Butadien bei konstanter Butadienkonzentration

Aus den bisher besprochenen Versuchen geht hervor, daß die Codimerenausbeute dann besonders groß ist, wenn die Butadienkonzentration nicht mehr als 3 - 5 % beträgt. Deshalb wurde bei einem Versuch (Versuch 40) Butadien in ein Piperylen-Katalysatorgemisch bei 39°C eingeleitet. Bei 39°C lösen sich zu Beginn der Reaktion in Piperylen etwa 10 % Butadien. Dem Reaktionsgemisch entnahm ich stündlich eine Probe von etwa 0,5 ml. Der in diesen Proben enthaltene Katalysator wurde wieder mit Triphenylphosphit desaktiviert und das Olefingemisch bei 10^{-4} mm Hg vom Rückstand abkondensiert. Nach dreistündigem Einleiten von Butadien betrug die Ausbeute der Codimeren 8 % bezogen auf das umgesetzte Butadien und 49 % bezogen auf das umgesetzte Piperylen.

Der Anteil des Methyldivinylcyclobutans(a) in den Codimeren beträgt 41 %, der des Methyldivinylcyclobutans(b) 18 % und der des Methylcyclooctadiens 41 %. Die Summe der Codimeren ohne die in geringem Maße gebildeten codimeren Sechsringe wurde bei dieser Berechnung gleich 100 % gesetzt.

5. Zur katalytischen Darstellung der cyclischen Dimeren und Co- dimeren aus Piperylen

5.1. Darstellung der Vierringe

Die günstigsten Bedingungen für die Darstellung der einzelnen Vierringe werden im Folgenden nochmals zusammengefaßt. Aus Tabelle 7 kann man diese Bedingungen für die Synthese der Vierringe ersehen. Außerdem sind die durchschnittlichen Bildungsgeschwindigkeiten der Verbindungen bis zu den angegebenen Umsätzen aufgeführt.

Produkt	Dien	Katalysator	Umsatz (%)	Ausbeute (%)	$\frac{\text{g Produkt}}{\text{g Ni} \cdot \text{Std.}}$
(I)	cis-Piperylen	III, [II]	17 26	44 31	0,60 0,35
(II)	trans-Piperylen	III, [II]	42 ⁺ 20	92 ⁺ 86	0,31 10,9
(III)	trans-Piperylen	I	35	20	0,45
(IV)	cis-Piperylen	I	35 54	60 56	2,7 1,9
(V)	cis- und trans-Piperylen	II	26	16	0,17
(a)	cis-Piperylen und Butadien	I		s. Abb. 19	
(b)	trans-Piperylen und Butadien	I		s. Versuch 38	

Tabelle 7: Günstigste Versuchsbedingungen für die Darstellung der einzelnen Vierringe bei 30°C (+ = 0°C).

Folgende Erläuterungen sind zur Tabelle 7 zu geben:

Vierring I: Für die Darstellung von (I) ist der Katalysator III besonders geeignet, da die Umlagerung von (I) in Dimethylcyclooctadien (A) nur sehr langsam abläuft. Durch Isomerisierung von cis-Piperylen entsteht erst langsam trans-Piperylen, das sich mit dem überschüssigen cis-Piperylen besonders schnell zum Vierring (I) umsetzt. Bei einem Umsatz von $\sim 20\%$ erreicht (I) ein Konzentrationsmaximum (wahrscheinlich bedingt durch Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Vierring und cis- und trans-Piperylen. Daher sollte die Katalyse bei diesem Umsatz unterbrochen werden. Setzt man ein Gemisch von cis- und trans-Piperylen ein, so entsteht neben (I) auch (II) in größeren Mengen. Die Trennung von (I) und (II) ist jedoch schwierig.

Vierring (II): Am Katalysator II oder III entstehen aus trans-Piperylen nur sehr langsam andere Produkte. Die Ausbeute an (II) nimmt im Wesentlichen erst ab, wenn die durch das thermodynamische Gleichgewicht gegebene Konzentration erreicht ist. Bei tiefer Temperatur (0°C) liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des Vierrings, die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich langsamer als bei 30°C . Daher ist es besonders vorteilhaft, jeweils nach Erreichen des Gleichgewichtes die Temperatur schrittweise zu senken.

Vierring (III): Die Bildungsgeschwindigkeit am Katalysator I ist sehr günstig. In dem von mir untersuchten Zeitbereich nimmt die Menge an Vierring zu, die Ausbeute bezogen auf das umgesetzte trans-Piperylen nimmt jedoch mit steigendem Piperylenumsatz ab.

Vierring (IV) bildet sich aus reinem cis-Piperylen in guter Ausbeute nur am Katalysator I. Die Ausbeute bezogen auf das cis-Piperylen nimmt mit steigendem Umsatz ab. Hier wird die Ausbeute nicht nur durch die Bildung von anderen Produkten sondern auch durch die Isomerisierung zu trans-Piperylen vermindert.

Vierring (V) läßt sich am besten aus einem Gemisch der Isomeren des Piperylens am Katalysator II gewinnen. Unter diesen Bedingungen entsteht nur wenig (IV), von dem (V) nur schlecht abgetrennt werden kann.

Vierring (a) bildet sich am Katalysator I nur dann in guter Ausbeute aus cis-Piperylen und Butadien, wenn man die Konzentration des letzten klein hält (ca. 3 bis 5% Butadienkonzentration im Reaktionsgemisch).

Vierring (b): Dieser Vierring entsteht unter den oben angegebenen Bedingungen neben (a) aus trans-Piperylen. Schwierig ist die Trennung des Vierrings (b) von 4-Vinylcyclohexen. Dieser Sechsring bildet sich am Katalysator I nur wenig.

5.2. Darstellung der Achtringe

Die besten Ausbeuten der einzelnen Achtringe erhält man bei vollständigem Umsatz des Piperylens (s. Tab. 1 und 2).

Durch Destillation läßt sich jedoch nur Dimethylcyclooctadien (A) von den anderen Isomeren abtrennen (Siedepunkte: (A): $108^{\circ}\text{C}/69\text{ mm Hg}$; (B), (C), (D): $102^{\circ}\text{C}/70\text{ mm Hg}$). (B), (C) und (D) lassen sich in reiner Form aus den entsprechenden Vierringen (s. Kapitel 3.2.2.3.2.) am Katalysator I unter Vakuum darstellen.

6.1 Aufklärung der Struktur der methylsubstituierten cis-1,2-Divinylcyclobutane

Durch molekülspektroskopische Untersuchungen ließen sich die Strukturen der methylsubstituierten Vierringe eindeutig zuordnen.

An Hand der IR-Spektren erkennt man am besten, daß die Dimethyldivinylcyclobutane (III), (IV) und (V) durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung zweier Piperylenmoleküle und die übrigen Vierringe durch Schwanz-Schwanz-Verknüpfung gebildet werden. Während in den IR-Spektren aller Vierringe typische Banden für Vinylgruppen bei etwa 910, 990 und 1630 cm^{-1} auftreten, zeigen die Spektren der Vierringe (III), (IV) und (V) zusätzlich typische Banden für mittelständige C=C-Bindungen. Die Verbindungen (III) und (V) absorbieren bei etwa 960 und 1655 cm^{-1} . Die Lagen dieser Banden sind typisch für trans-Doppelbindungen. Das IR-Spektrum des Dimethyldivinylcyclobutans (IV) zeigt die für eine cis-Doppelbindung charakteristische Bande bei 695 cm^{-1} .

An Hand der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen können wesentliche Aussagen über den sterischen Aufbau der Vierringe gemacht werden. Die für die Strukturaufklärung wichtigen Informationen der ^1H -NMR-Spektren sind in Tab. 8 zusammengestellt.

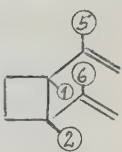
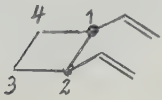
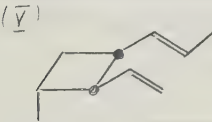
Strukturen der Vierringe	τ - Werte				Kopplung (Hz)	
	der allylständigen Protonen im Vier- ring (1)	(2)	der Protonen der Methyl- gruppen (3) (3) (4) cis trans trans zur Vinylgruppe		 J_{15} bzw. J_{26}	
 (I)	7,53	7,53	9,05	9,05	7	7
 (II)	7,56	7,07	9,14	8,97	6	10
 (III)	7,1	7,1	9,14			10
 (IV)	6,73	7,39	8,93		7	7
 (V)	7,1	7,4	8,95		n.b.	
 (a)	7,03	7,42	8,95		7	7
 (e)	7,1	7,1	9,11			10

Tabelle 8: Die chemische Verschiebung der allylständigen Protonen (1) und (2) sowie der Protonen (3) und (4) der Methylgruppen und die Kopplung zwischen den Protonen (1) bzw. (2) und den Protonen (5) bzw. (6) (J_{15} bzw. J_{26}).

Die sterische Anordnung der Methylgruppen im Vierring läßt sich aus folgenden charakteristischen Merkmalen der ^1H -NMR Spektren ableiten:

- 1.) Auf Grund des Anisotropieeffektes absorbieren die Protonen einer zur Vinylgruppe cis stehenden vicinalen Methylgruppe bei höherem Feld ($> 9,1 \tau$) als die transständigen Methylgruppen ($< 9,1 \tau$).
- 2.) Wie J. Leitich durch systematische Untersuchungen zeigen konnte, ist das Signal eines im Vierring cis zur vicinalen Methylgruppe stehenden Protons um $+0,37 \tau$ nach höherem Feld verschoben [27]. Bei allen Vierringen absorbieren deshalb die allylständigen Protonen (1) und (2) im Vierring bei höherem Feld, wenn die Methylgruppe trans zur Vinylgruppe und damit cis zum Proton (1) oder (2) steht.
- 3.) Im Multipllett der mittelständigen Vinylprotonen (5) und (6) (4 bis $4,3 \tau$) beobachtet man in einigen Fällen nur dann eine größere als die normale Aufspaltung, wenn die freie Rotation der Vinylgruppe durch eine cis-ständige vicinale Methylgruppe im Vierring aufgehoben ist. Bei den Dimethyldivinylcyclobutanen (II) und (III) und beim Methyldivinylcyclobutan (b) beobachtet man eine Aufspaltung von $J_{26} = 10 \text{ Hz}$. Diese ist charakteristisch für eine trans-Kopplung, hier zwischen den mittelständigen Vinylprotonen (5) bzw. (6) und den allylständigen Protonen im Vierring.

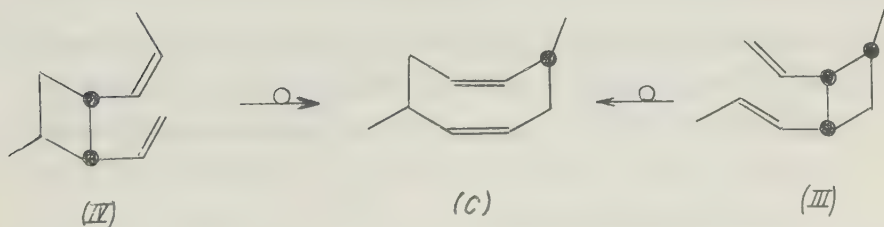
Einen zusätzlichen chemischen Beweis für die sterische Anordnung der Methylgruppen im Vierring fand ich z.B. bei der thermischen Cope-Umlagerung der Vierringe (I) und (II) zu Dimethyloctadienen. Dimethyldivinylcyclobutan (I) lagert sich schneller und soweit ich nachweisen konnte ausschließlich über

den Sechszentrenmechanismus in Dimethylcyclooctadien (A) um. Die Cope-Umlagerung des Dimethyldivinylcyclobutans (II) erfolgt langsamer. Außerdem entsteht neben ca. 70 % Dimethylcyclooctadien (B) zu etwa 30 % über einen Vierzentren-Übergangszustand ein hochgespanntes cis,trans-Dimethylcyclooctadien (s.Kapitel 8).

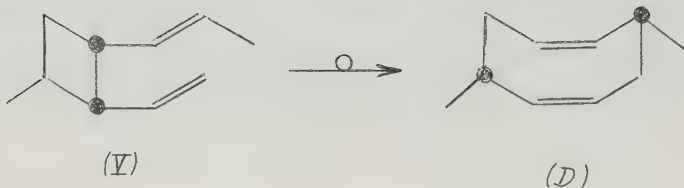
6.2. Die Struktur der Dimethylcyclooctadiene

Die Konfiguration der 3,4-dimethylsubstituierten Cycloocta-1,5-diene (A) und (B) konnte schon früher durch oxydativen Abbau zur meso- bzw. racem-Dimethylbernsteinsäure bestimmt werden [13].

Die thermische bzw. katalytische Cope-Umlagerung der entsprechenden reinen Vierringe (III) bzw. (IV) führt zum Achtring (C) woraus man schließen muß, daß die Methylgruppen in diesem Achtring in trans-Stellung zueinander stehen.



Durch Umlagerung des Vierrings(V) entsteht cis-3,7-Dimethylcycloocta-1,5-dien (D).



7. Zum Reaktionsmechanismus der katalytischen Cyclodimerisation von 1,3-Dienen

7.1. Zur katalytischen Vierringbildung

Die bisher geschilderten Versuche zeigen, daß aus den reinen Isomeren des Piperylens sowie aus einem Gemisch beider Isomeren insgesamt am Katalysator in nennenswerter Ausbeute stereospezifisch fünf der möglichen zehn isomeren Vierringe entstehen.

Die Bildung der Vierringe in Abhängigkeit von der Konfiguration des eingesetzten Piperylens läßt sich über einen Zweistufenmechanismus bezüglich der C-C-Verknüpfungen mit den folgenden Annahmen zwanglos deuten. Ich möchte das zuerst am Beispiel des trans-Piperylens zeigen:

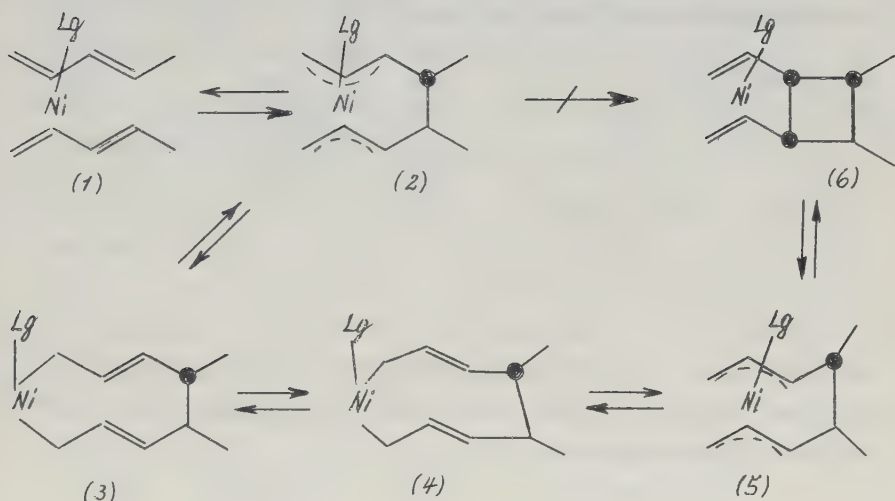


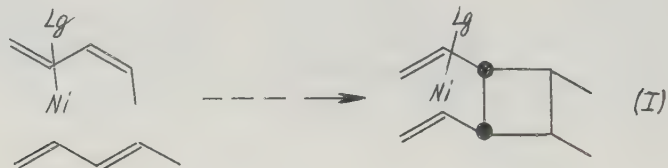
Abbildung 20: Das Verknüpfungsschema der katalytischen Vierringbildung am Nickel-Ligand-Katalysator.

1.) Vor der ersten C-C-Verknüpfung könnte ein Komplex der Punktgruppe C_2 (1) und vor dem Ringschluß ein Komplex mit C_s -Symmetrie (5) vorliegen. Der Übergang von (2) nach (5) verläuft wahrscheinlich über die konformereren *trans,trans*-Nickela-cyclo-nonadiene (3) und (4).

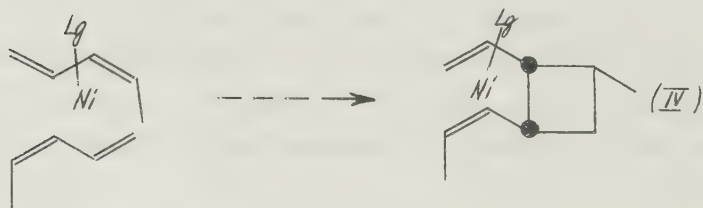
2.) Die Umentorierung müßte in der Weise erfolgen, daß vor dem Ringschluß beide Mesoprotomen der Allylgruppen zum zusätzlichen Liganden des Nickelatoms hin orientiert sind (5).

Nach demselben Schema läßt sich auch die Bildung der anderen vier Dimethyldivinylcyclobutane erklären. So sollte vor der ersten C-C-Verknüpfung bei der Bildung des Dimethyldivinylcyclobutans (I)

aus einem cis- und einem trans-Piperylen im Komplex die folgende topologische Anordnung vorliegen.



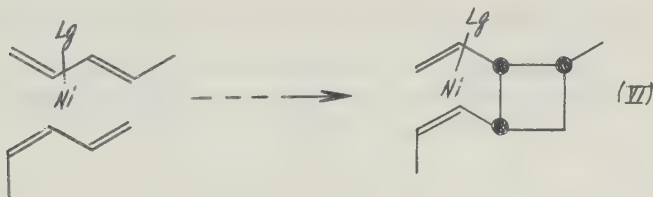
Durch Schwanz-Kopf-Verknüpfung bilden sich die Vierringe (III), (IV) und (V) nach Komplexierung zweier Piperylenmoleküle in den folgenden Anordnungen:



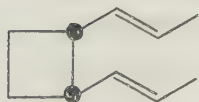
Die Schwanz-Kopf-Verknüpfungsprodukte entstehen in der Regel nicht so schnell wie die durch Schwanz-Schwanz-Verknüpfung gebildeten Produkte. Daraus ergibt sich:

3.) An endständig methylsubstituierten C-Atomen von 1,3-Dienen ist der erste Verknüpfungsschritt bevorzugt.

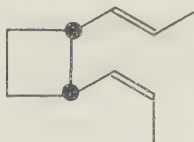
Wie schon früher bei anderen nickel-katalysierten Reaktionen beobachtet wurde [15, 16] erfolgt die erste Verknüpfung in der Regel an den am schwächsten komplexierten C-Atomen des π -Bindungssystems. Daher ist zu erklären, daß der Vierring (VI), der auch durch Verknüpfung eines cis- und eines trans-Piperylens entstehen sollte, im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden konnte. Die cis-konfigurierte Doppelbindung ist am Nickel schwächer komplexiert als die trans-Doppelbindung.



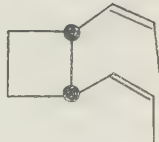
Die durch "Kopf-Kopf-Verknüpfung" gebildeten Vierringe (VII), (VIII) und (IX) bilden sich ebenfalls nicht.



(VII)



(VIII)



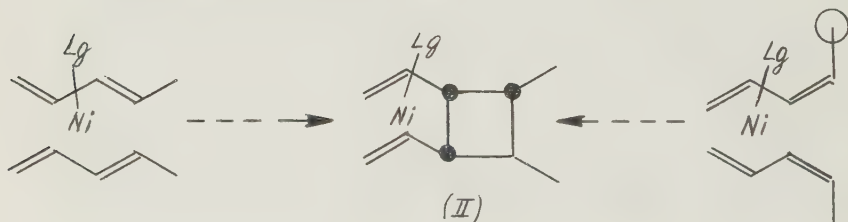
(IX)

Mit Hilfe dieser Modellvorstellungen ließe sich auch erklären, warum bestimmte, über die normalerweise bevorzugte Schwanz-Schwanz-Verknüpfung gebildeten Vierringe nur sehr langsam oder überhaupt nicht entstehen.

Die Abstoßung von Methylgruppe und phosphorhaltigem Liganden verhindert wahrscheinlich die Bildung des Vierrings (X) aus cis- und trans-Piperylen, formal gemäß:



Aus denselben Gründen bildet sich Dimethyldivinylcyclobutan (II) wesentlich langsamer aus cis-Piperylen als aus trans-Piperylen:



Bei den aus einem Molekül Piperylen und einem Molekül Butadien am Katalysator I gebildeten Methyldivinylcyclobutanen (a) und (b) findet die erste C-C-Verknüpfung am methylsubstituierten C-Atom statt.

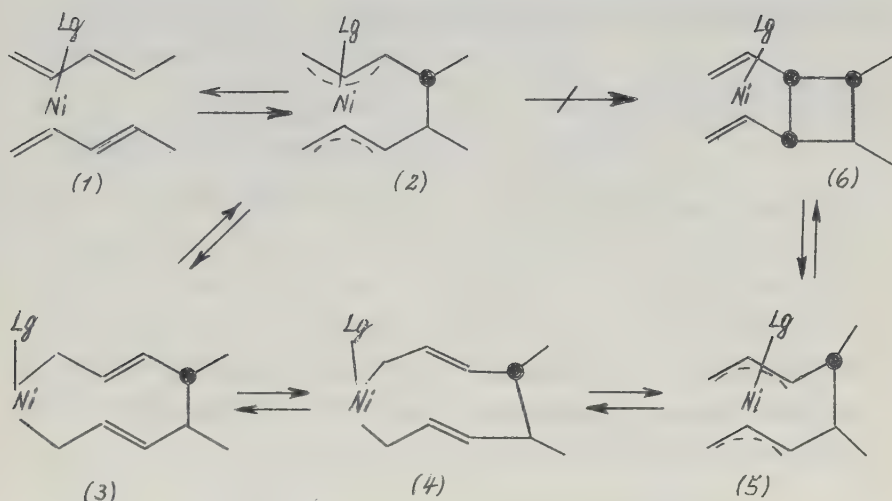


Abbildung 20: Das Verknüpfungsschema der katalytischen Vierringbildung am Nickel-Ligand-Katalysator.

1.) Vor der ersten C-C-Verknüpfung könnte ein Komplex der Punktgruppe C_2 (1) und vor dem Ringschluß ein Komplex mit C_S -Symmetrie (5) vorliegen. Der Übergang von (2) nach (5) verläuft wahrscheinlich über die konformereren trans,trans-Nickela-cyclo-nonadiene (3) und (4).

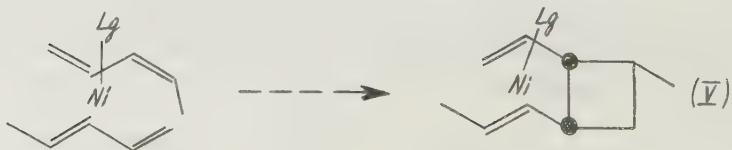
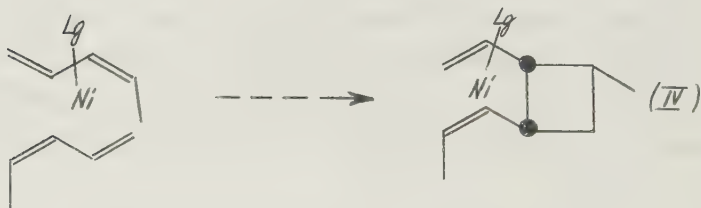
2.) Die Umorientierung müßte in der Weise erfolgen, daß vor dem Ringschluß beide Mesoprotonen der Allylgruppen zum zusätzlichen Liganden des Nickelatoms hin orientiert sind (5).

Nach demselben Schema läßt sich auch die Bildung der anderen vier Dimethyldivinylcyclobutane erklären. So sollte vor der ersten C-C-Verknüpfung bei der Bildung des Dimethyldivinylcyclobutans (I)

aus einem cis- und einem trans-Piperylen im Komplex die folgende topologische Anordnung vorliegen.



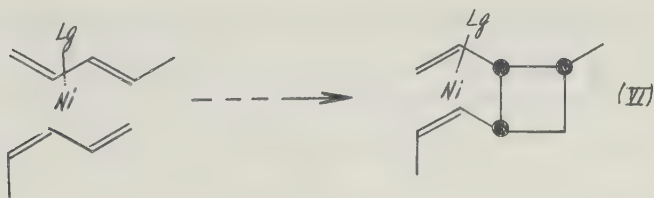
Durch Schwanz-Kopf-Verknüpfung bilden sich die Vierringe (III), (IV) und (V) nach Komplexierung zweier Piperylenmoleküle in den folgenden Anordnungen:



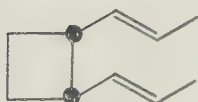
Die Schwanz-Kopf-Verknüpfungsprodukte entstehen in der Regel nicht so schnell wie die durch Schwanz-Schwanz-Verknüpfung gebildeten Produkte. Daraus ergibt sich:

3.) An endständig methylsubstituierten C-Atomen von 1,3-Dienen ist der erste Verknüpfungsschritt bevorzugt.

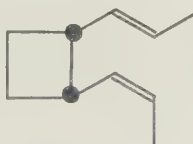
Wie schon früher bei anderen nickel-katalysierten Reaktionen beobachtet wurde [15, 16] erfolgt die erste Verknüpfung in der Regel an den am schwächsten komplexierten C-Atomen des π -Bindungssystems. Daher ist zu erklären, daß der Vierring (VI), der auch durch Verknüpfung eines cis- und eines trans-Piperylens entstehen sollte, im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden konnte. Die cis-konfigurierte Doppelbindung ist am Nickel schwächer komplexiert als die trans-Doppelbindung.



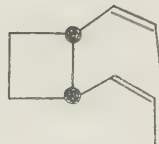
Die durch "Kopf-Kopf-Verknüpfung" gebildeten Vierringe (VII), (VIII) und (IX) bilden sich ebenfalls nicht.



(VII)



(VIII)



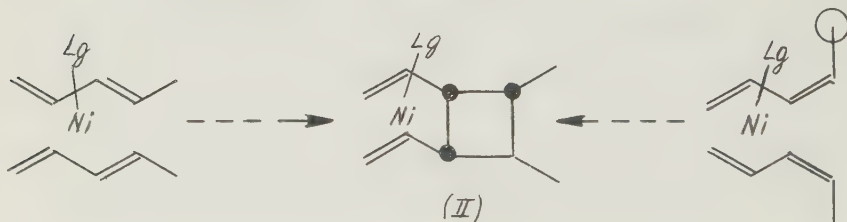
(IX)

Mit Hilfe dieser Modellvorstellungen ließe sich auch erklären, warum bestimmte, über die normalerweise bevorzugte Schwanz-Schwanz-Verknüpfung gebildeten Vierringe nur sehr langsam oder überhaupt nicht entstehen.

Die Abstoßung von Methylgruppe und phosphorhaltigem Liganden verhindert wahrscheinlich die Bildung des Vierrings (X) aus *cis*- und *trans*-Piperylen, formal gemäß:

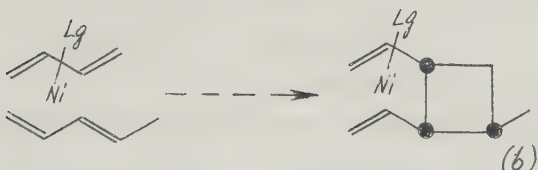
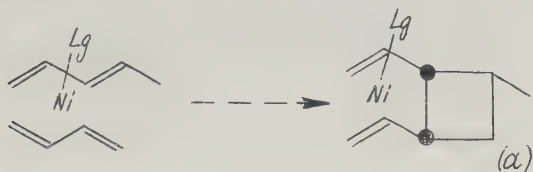


Aus denselben Gründen bildet sich Dimethyldivinylcyclobutan (II) wesentlich langsamer aus *cis*-Piperylen als aus *trans*-Piperylen:



Bei den aus einem Molekül Piperylen und einem Molekül Butadien am Katalysator I gebildeten Methyldivinylcyclobutanen (a) und (b) findet die erste C-C-Verknüpfung am methylsubstituierten C-Atom statt.

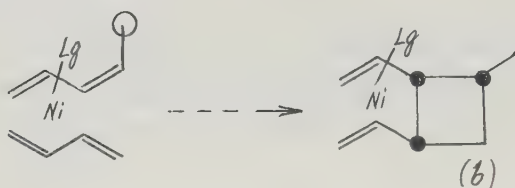
Aus trans-Piperylen und Butadien bilden sich wahrscheinlich die beiden Methyldivinylcyclobutan-Isomeren aus den Komplexen mit den folgenden Konfigurationen:



Aus cis-Piperylen und Butadien erfolgt nahezu ausschließlich die Bildung von Methyldivinylcyclobutan (a) aus der folgenden Anordnung der Diene im Komplex:



Methyldivinylcyclobutan (b), das formal auch aus der folgenden Anordnung des cis-Piperylens und Butadiens entstehen könnte



läßt sich im Reaktionsgemisch nur in sehr geringer Konzentration nachweisen. Die Komplexierung des cis-Piperylens in dieser Anordnung ist möglicherweise wie bei der Bildung des Dimethyldivinylcyclobutans (II) aus cis-Piperylen stark behindert.

Ganz ähnliche sterische Anordnungen im Übergangszustand findet man bei einer in zwei Stufen thermisch ablaufenden Vierringbildung. So beschrieben z.B. Huisgen und Mitarbeiter kürzlich die Bildung von trans-Dimethyl-bicyclooctadien aus trans, trans- α, ω -dimethyloctatetraen [17]:



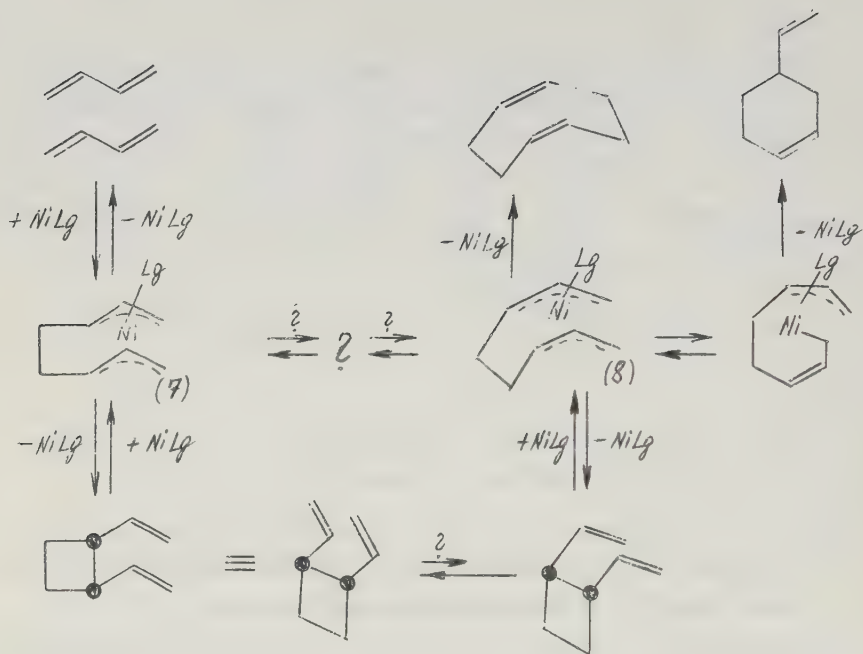
(erste C-C-Verknüpfung: C_2 -Symmetrie,
zweite C-C-Verknüpfung: C_S -Symmetrie)

Folgender Unterschied besteht zur katalytischen Vierringsynthese: Beim Dimethyloctatetraen sind zwei s-cis-1,3-Diene über eine σ -Bindung zu einem konjugierten System zusammengefaßt. Am Katalysator sind die beiden 1,3-Diene allerdings als s-trans-Konformere über ein Nickelatom verknüpft.

Parallel zur vorliegenden Arbeit konnte R. Traummüller durch S.C.C.C.-M.O.-Rechnungen an vereinfachten Modellen die Vorstellungen über den stereochemischen Ablauf bei der Cyclodimerisation bestätigen [18].

7.2. Zur katalytischen Achtringbildung

Während der Ringschluß bei der Vierringbildung aus einer trans-trans-Anordnung der beiden Allylgruppen der bei der ersten C-C-Verknüpfung gebildeten C_8 -Kette erfolgt, bilden sich die Achtringe aus einer cis,cis-Anordnung.



Die Umorientierung der trans,trans-Anordnung (7) in eine cis,-cis-Anordnung (8) könnte im Komplex z.B. über σ -Allylformen ablaufen. Nach den Untersuchungen bei der Piperylendimerisation sowie der Codimerisation von Piperylen und Butadien erfolgt die Umorientierung eher über einen Konformationswechsel im Vierring. So kann man verstehen, daß sich die Achtringe (A) und (D) aus cis-Piperylen z.B. am Katalysator I erst nach einer Inkubationszeit bilden (s. Abb. 14).

In Gegenwart von Butadien, das als sehr starker Komplexpartner den Wiedereintritt der Vierringe aus Piperylen in den Komplex verhindert, werden keine Dimethylcyclooctadiene gebildet. Daraus kann man schließen, daß die Vierringe als Zwischenprodukte bei der Bildung der Dimethylcyclooctadiene fungieren.

7.3. Die Isomerisierung des Piperylens über trans-3,4-Dimethyl- -cis-1,2-divinylcyclobutan

Nach den Ergebnissen meiner kinetischen Untersuchungen verläuft die katalytische Isomerisierung des cis-Piperylens über den Vierring (II). Durch die Versuche ist nicht auszuschließen, daß die Isomerisierung auch bei Komplexierung eines einzelnen Piperylens in sehr geringem Maße ablaufen kann.

Der Vierring (II) entsteht sowohl aus reinem cis- als auch aus reinem trans-Piperylen. Setzt man reines cis-Piperylen an den Katalysatoren II und III um, so ist vom Beginn der Umsetzung an die Bildung von Dimethyldivinylcyclobutan (II) zu beobachten (s. Abb. 21).

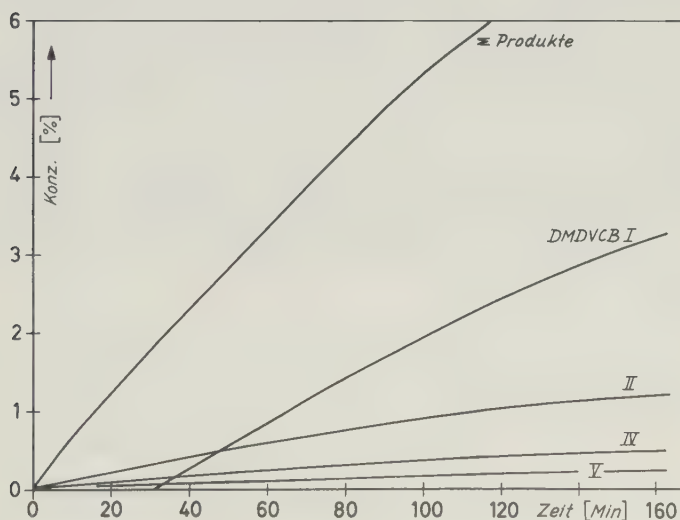


Abbildung 21: Konzentrations-Zeit-Kurven analog Abbildung 10, Abszisse und Ordinate sind jedoch gedehnt.

Das aus einem cis- und einem trans-Molekül gebildete Dimethyldivinylcyclobutan (I) entsteht an den Katalysatoren II und III zwar schneller, jedoch nach einer Inkubationsperiode.

Den Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurve des Vierrings (I) kann man so erklären, daß das für die Bildung dieses Vierrings u. a. benötigte trans-Piperylen erst nach katalytischer Rückspaltung des Dimethyldivinylcyclobutans (II) entsteht.

Beim katalytischen Zerfall des Vierrings (II) bildet sich trans-Piperylen zu 98 %. Zusätzlich bilden sich ~ 2 % cis-Piperylen (Versuch 29).

In Gegenwart von Butadien entsteht aus cis-Piperylen nur Dimethyldivinylcyclobutan (II) als "reines" Piperylen-Dimeres. Im Reaktionsgemisch läßt sich, solange eine Butadienkonzentration von etwa 5 % nicht unterschritten wird, kein trans-Piperylen nachweisen, weil das sehr gut komplexierende Butadien verhindert, daß der Vierring (II) wieder in den Komplex eintritt.

Der wahrscheinliche Ablauf der Isomerisierung des Piperylens läßt sich am besten an Hand eines qualitativen Energieschemas erklären (s. Abb. 22).

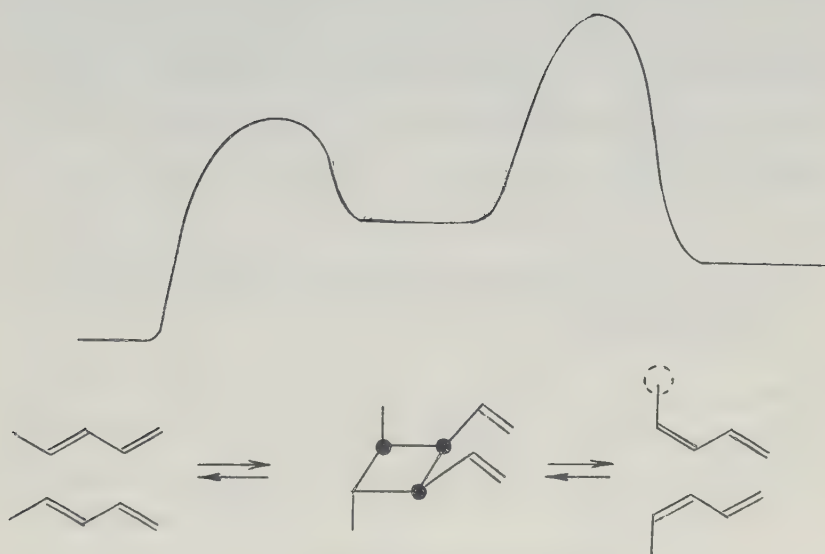


Abbildung 22: Qualitatives Energieschema für das Gleichgewicht zwischen cis-Piperylen bzw. trans-Piperylen und Dimethyldivinylcyclobutan (II)

Wegen der Abstoßung von Methylgruppe und phosphorhaltigem Liganden im Komplex ist die Bildung des Vierrings (II) aus zwei cis-Piperylenmolekülen erschwert. Wesentlich günstiger verläuft die Vierringbildung aus reinem trans-Piperylen.

Da beide Reaktionswege deshalb eine unterschiedliche Aktivierungsenergie besitzen, entsteht auch beim katalytischen Zerfall des Dimethyldivinylcyclobutans (II) hauptsächlich trans-Piperylen. Die Bildung von wenig cis-Piperylen ist nach dem Energieschema ebenfalls verständlich.

Die Isomerisierung von cis- in trans-Piperylen läuft am Katalysator I deshalb so langsam ab, weil die Abstoßung von Methylgruppe und dem besonders voluminösen Tri(o-phenyl-phenyl)phosphit sehr groß ist. Aus diesem Grunde bildet sich hier der Vierring (II), das Zwischenprodukt der Piperylenisomerisierung, besonders langsam.

7.4. Bedeutung von Komplexgleichgewichten vor der ersten C-C-Verknüpfung

Die Modellvorstellung über die Anordnung der Diene im Komplex beschränkt sich auf den aktiven Komplex z.B. vor der ersten C-C-Verknüpfung. Über vorgelagerte Komplexgleichgewichte kann jedoch wenig ausgesagt werden. Ich möchte an folgendem Beispiel zeigen, daß auch solche Gleichgewichte bedeutsam sein können.

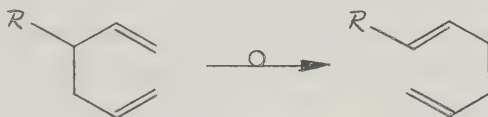
Aus reinem cis-Piperylen bildet sich am Katalysator I bevorzugt der Vierring (IV). In Gegenwart von Butadien - unter sonst gleichen Bedingungen - entsteht jedoch zu Beginn der Reaktion nahezu ausschließlich der Vierring (II) (s. Abb. 19), obwohl in Gegenwart von Butadien keine Isomerisierung zu trans-Piperylen beobachtet wird.

Möglicherweise liegt der Komplex, der zur Bildung von Dimethyldivinylcyclobutan (IV) führt, in Gegenwart von Butadien in wesentlich geringerer Konzentration oder überhaupt nicht vor.

8. Zur thermischen Cope-Umlagerung der cis-1,2-Divinylcyclobutane

Cis-1,2-Divinylcyclobutan lagert sich thermisch leicht in cis,- cis-Cyclooctadien-(1,5) um. Diese von E. Vogel beschriebene Umlagerung verläuft bei 120°C mit starker Wärmetönung spontan [19].

Die ersten Beispiele einer solchen thermischen Valenzisomerisierung wurden von C.A. Cope und Mitarbeitern bei substituierten 1,5-Dienen beobachtet [20].

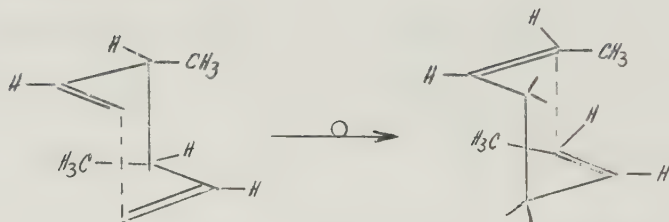
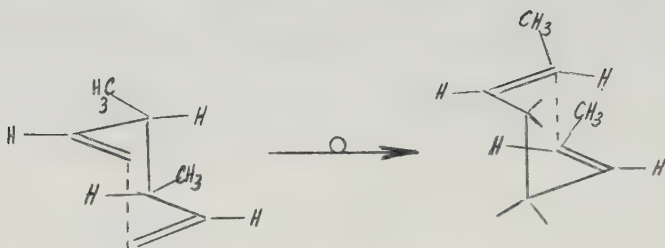


Untersuchungen von W.v.E. Doering und W.R. Roth führten zu bestimmten Vorstellungen über den sterischen Ablauf dieser Reaktion [21, 22]. Die Valenzisomerisierung kann theoretisch über zwei Übergangszustände verlaufen:

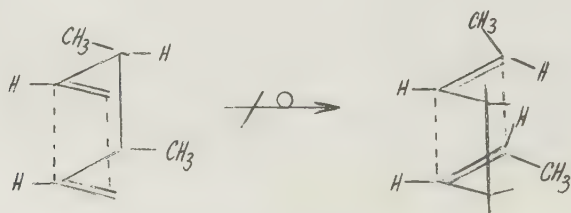


Dabei besitzt das Molekül entweder eine Vierzentrenanordnung (Sesselform) oder eine Sechszentrenanordnung (Wannenform). Beim racem-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) [22] verläuft die Umlagerung eindeutig über den Vierzentren-Übergangszustand. Die

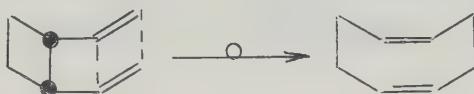
Verbindung lagert sich nur in cis, cis- und trans, trans-Octa-
dien-(2,6) um.



Cis, trans-Octadien-(2,6), das sich aus der Sechszentrenanordnung
bilden könnte, entsteht nicht.



Über den Sechszentren-Übergangszustand verläuft dagegen die Cope-Umlagerung von cis-1,2-Divinylcyclobutan zu cis,cis-Cyclooctadien-(1,5).



Aus einer Vierzentren-Anordnung müßte das hochgespannte cis,trans-Cyclooctadien-(1,5) entstehen. Bei der genauen Untersuchung der thermischen Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans - mir standen größere Mengen der Verbindung zur Verfügung - fand ich, daß sich bei 90°C neben 96 % cis,cis-Cyclooctadien-(1,5) auch etwa 3 % cis,trans-Cyclooctadien-(1,5) bildeten. Es ist das aus einer Vierzentren-Anordnung zu erwartende Produkt (Versuch 41).

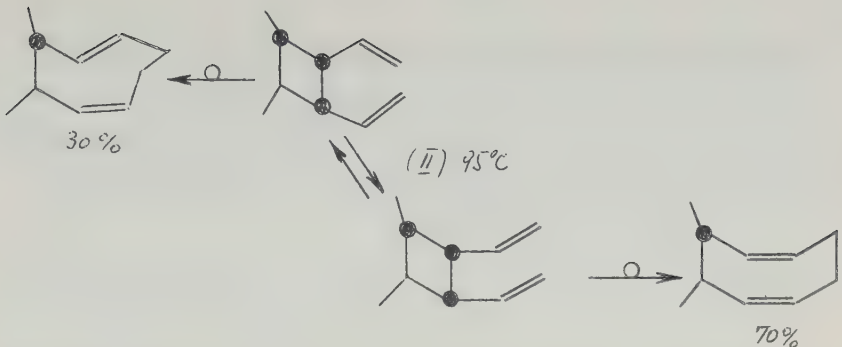


Ein Nebenprodukt im Reaktionsgemisch der thermischen Divinylcyclobutan-Umlagerung konnte schon von Hammond und DeBoer gaschromatographisch nachgewiesen werden. Auch äußerten sie die Vermutung, daß es sich bei dieser Verbindung um cis,trans-Cyclooctadien handeln könnte [23].

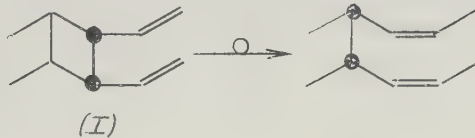
Dieses Beispiel zeigt, daß die von Doering und Roth angenommene Vierzentren-Anordnung nur dann bevorzugt ist, wenn keinerlei Spannungen im Ausgangs- oder Endprodukt vorliegen. Das stark gespannte cis,trans-Cyclooctadien bildet sich wahrscheinlich nur deshalb, weil das weitgehend spannungsfreie cis,cis-Cyclooctadien sich aus einer energetisch ungünstigen Konformation des Vierrings bildet.

Die Aktivierungsparameter der thermischen Cope-Umlagerung von cis-1,2-Divinylcyclobutan wurden bereits von G.S. Hammond und C.D. DeBoer bestimmt: $\Delta H^\ddagger = 23,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -11,7 \text{ e.u.}$ [23]. Um mich in die dilatometrische Untersuchungsmethode einzuarbeiten, bestimmte ich ebenfalls diese Aktivierungsgrößen. Ich erhielt die folgenden Werte: $\Delta H^\ddagger = 22,9 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -12 \text{ bis } 13 \text{ e.u.}$.

Bei den Dimethyldivinylcyclobutanen sollte die Sechszentren-Anordnung bei bestimmter Lage der Methylgruppen noch stärker behindert sein. Eine in diesem Fall zu erwartende stärkere Bildung von dimethylsubstituierten cis,trans-Cycloocta-1,5-dienen aus der Vierzentren-Anordnung beobachtete ich bei der thermischen Umlagerung des Dimethyldivinylcyclobutans (II). Aus dieser Verbindung bildet sich bei 95°C zu etwa 30 % cis,trans-Dimethylcyclooctadien neben etwa 70 % cis,cis-Dimethylcyclooctadien (B) (Versuch 42).



Dagegen lagert sich Dimethyldivinylcyclobutan (I) thermisch, soweit ich beobachten konnte, quantitativ in cis,cis-Dimethylcyclooctadien (A) um (Versuch 43).



Für das zuletzt genannte Isomere sind die sterischen Gegebenheiten für die Sechszentren-Anordnung nahezu gleich wie beim unsubstituierten Divinylcyclobutan.

Die Darstellung von cis,trans-Cyclooctadien auf anderem Wege wurde schon von Ziegler und Wilms beschrieben [24]. Die chemischen Befunde sowie später durchgeführte molekularspektroskopische Untersuchungen von A.C. Cope et al [25] sprechen eindeutig für die cis,trans-Konfiguration dieser Verbindung.

Das hochgespannte cis,trans-Cyclooctadien ist eine thermisch sehr labile Verbindung mit unangenehm stechendem Geruch. Bei meinen Versuchen besaß die Reaktionsmischung, nachdem etwa 75 % des cis-1,2-Divinylcyclobutans umgelagert waren, ebenfalls einen

stechenden Geruch. Nach drei Tagen bei etwa 20°C hatte sich ein Niederschlag gebildet und der unangenehme Geruch der Reaktionsmischung war nahezu verschwunden. Aus cis,trans-Cyclooctadien bilden sich selbst in Verdünnung bei Zimmertemperatur sehr schnell Dimere und Polymere [24].

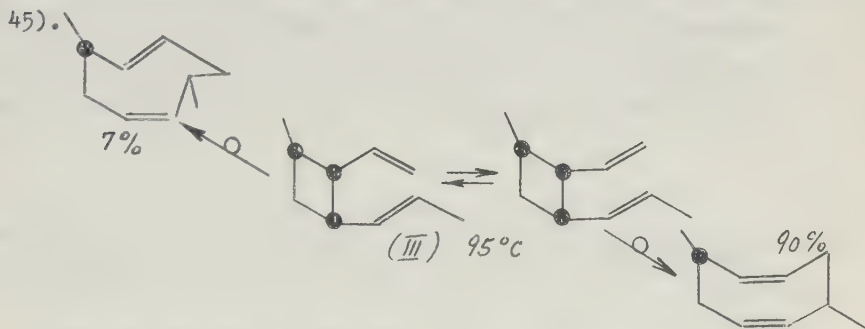
Die Isolierung und Charakterisierung des durch Cope-Umlagerung aus Divinylcyclobutan gebildeten cis-trans-Cyclooctadiens gelang über das Phenylazid- und Cyclopentadienaddukt [24]. Bei der Adduktbildung wird eine starke Wärmetönung beobachtet.

Das Dimethyl-cis,trans-cyclooctadien, das bei der thermischen Umlagerung von Dimethyldivinylcyclobutan (II) entsteht, besitzt ebenfalls einen stechenden Geruch. Die Verbindung konnte ich gaschromatographisch neben dem Dimethylcyclooctadien (B) nachweisen. Mit Hilfe des dem Reaktionsgemisch als inneren Standard zugesetzten n-Octans konnte ich aus der gaschromatographischen Analyse den Umsatz des Dimethyldivinylcyclobutans (II) sowie die Ausbeute an Dimethyl-cis,trans-Cyclooctadien berechnen.

Von den im Reaktionsgemisch vorhandenen Olefinen versuchte ich das aus dem Vierring (II) gebildete trans-Dimethyl-cis,trans-cyclooctadien-(1,5) nach einer von Cope und Mitarbeitern für die Isolierung des trans-Cyclooctens und cis,trans-Cyclooctadiens benutzten Methode durch Komplexierung an AgNO_3 abzutrennen [25]. Dabei wurde jedoch nicht nur das Dimethyl-cis,trans-Dimethylcyclooctadien sondern alle anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Olefine an AgNO_3 gebunden. Gespannte cyclische trans-Olefine bilden jedoch besonders stabile Komplexe mit AgNO_3 [26]. Deshalb konnte ich alle schwach gebundenen olefinischen Liganden bis auf Dimethyl-cis,trans-cyclooctadien durch mehrmalige Extraktion der wässrigen AgNO_3 -Lösung mit Pentar

entfernen (Versuch 44). Letzteres läßt sich aus dem AgNO_3 -Komplex mit konzentriertem Ammoniak verdrängen. Die auf diese Weise isolierte Verbindung zeigte bei der gaschromatographischen Analyse keine Verunreinigungen. Das IR-Spektrum enthielt sowohl die für cis-C-C-Doppelbindungen als auch für trans-C-C-Doppelbindungen charakteristischen Banden. Das dimethylsubstituierte cis,trans-Cyclooctadien reagierte ebenfalls sehr heftig mit Phenylazid und Cyclopentadien.

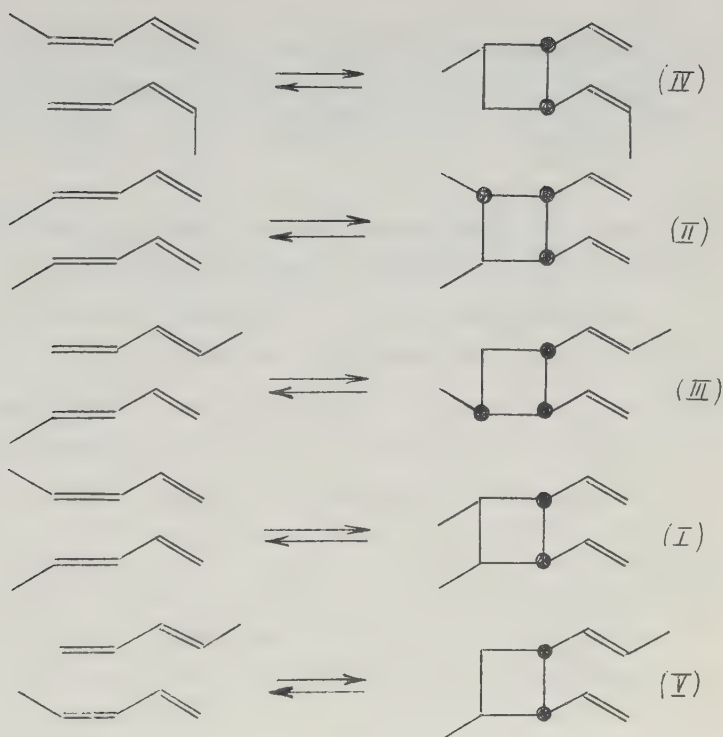
Auch beim Dimethyldivinylcyclobutan (III) ist der Sechszentren-Übergangszustand durch die Lage der Methylgruppe im Vierring behindert. Gaschromatographisch konnte ich nachweisen, daß neben dem Dimethylcyclooctadien (C) $\sim 90\%$ zu etwa 7% eine weitere Verbindung entsteht. Das Reaktionsprodukt besitzt einen typisch stechenden Geruch nach cis,trans-Cyclooctadien (Versuch 45).



Die thermische Umlagerung des Vierrings über den Sechszentren-Übergangszustand wird nicht nur durch eine im Vierrings vicinal zur Vinylgruppe cis-ständige Methylgruppe behindert, sondern auch durch eine cis-Propenylgruppe. In orientierenden Versuchen konnte ich zeigen, daß sich Dimethyldivinylcyclobutan (IV) thermisch nur in sehr geringen Mengen in Dimethylcyclooctadien (C) umlagert. Die Reaktionslösung reagiert sehr heftig mit Phenylazid (1:1-Addukt). Das überwiegend gebildete Produkt wurde bisher noch nicht eindeutig charakterisiert.

9. Zusammenfassung

1. Bei der durch Nickel(0)-Ligand-Komplexe katalysierten Cope-Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans wurde gefunden, daß sich am Katalysator der Vierring mit Butadien im Gleichgewicht befindet. Bei 40°C bilden sich zu Beginn der katalytischen Umlagerung etwa 3-4 % Butadien. Das Butadien kann bei Unterdruck aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die "katalytische Cope-Umlagerung" des cis-1,2-Divinylcyclobutans zu cis,cis-Cycloocta-1,5-dien ist von der nullten Reaktionsordnung.
2. Die katalytische Cyclodimerisation des Piperylens wurde an drei Nickel-Ligand-Katalysatoren untersucht, die Tri(o-phenyl-phenyl)phosphit, Triphenylphosphin bzw. Tricyclohexylphosphin als Liganden enthielten. Es bilden sich fünf der zehn möglichen dimethylsubstituierten cis-1,2-Divinylcyclobutane.
3. Besonders eindeutig ließ sich am Nickel-tri(o-phenyl-phenyl)phosphit-Katalysator zeigen, daß die Vierringe sich stereospezifisch bilden.

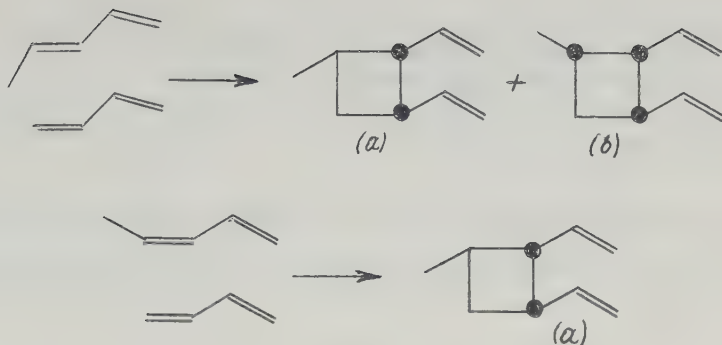


Führt man die am Katalysator erfolgende Rückspaltung der einzelnen Vierringe im Vakuum aus, so erhält man die Piperylene mit der entsprechenden Konfiguration.

4. Bei der katalytischen Rückspaltung des Vierrings (II) bildet sich allerdings neben trans-Piperylen auch etwa 2 % cis-Piperylen. Ebenso bildet sich aus cis-Piperylen in geringem Maße auch der Vierring (II). Über diesen Vierring erfolgt im Reaktionsgemisch eine Isomerisierung von cis- nach trans-Piperylen und umgekehrt. Diese Isomerisierung verläuft sehr

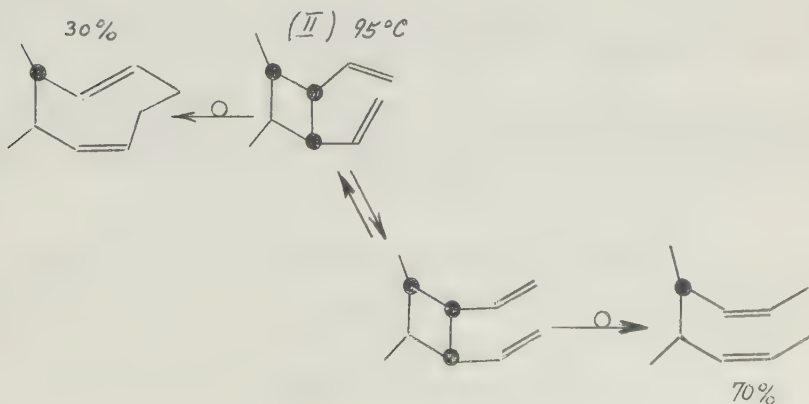
langsam am Nickel-tri(o-phenyl-phenyl)phosphit-Katalysator, wesentlich schneller jedoch an Katalysatoren mit Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin als Liganden.

5. An Nickel-Ligand-Katalysatoren wurde ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen trans-Piperylen u. trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan (II) beobachtet. Die Gleichgewichtseinstellung ist unabhängig von der Art des Katalysators.
6. Es wurden experimentelle Hinweise dafür erbracht, daß die katalytische Achtringbildung über die Vierringe erfolgt.
7. Die einzelnen Isomeren der Achtringe aus Piperylen konnten durch katalytische Cope-Umlagerung im Vakuum aus den entsprechenden Vierringen in reiner Form dargestellt werden.
8. Für die Bildung der Vier- und Achtringe aus Piperylen wird bezüglich der C-C-Verknüpfungen ein Zweistufenmechanismus vorgeschlagen. Jede einzelne C-C-Bindung bildet sich am Katalysator stereospezifisch.
9. In orientierenden Versuchen wurde die Codimerisation von Piperylen mit Butadien untersucht. In nennenswerten Ausbeuten bilden sich zwei der vier möglichen Monomethyl-cis-1,2-Divinylcyclobutane und 3-Methyl-cis,cis-cyclo-octa-1,5-dien.



Die Ergebnisse der Codimerisation stützen den vermuteten Reaktionsmechanismus.

10. Bei der thermisch verlaufenden Cope-Umlagerung lagert sich bei 90°C cis-1,2-Divinylcyclobutan zu 96 % cis,cis-Cycloocta-1,5-dien und zu ca. 3 % in cis,trans-Cycloocta-1,5-dien um. cis-1,2-Divinylcyclobutane, in denen eine Methylgruppe im Ring in cis-Stellung zu den Vinylgruppen steht, lagern sich verstärkt zu gespannten cis,trans-Cycloocta-1,5-dienen um, z.B.



B Experimenteller Teil

1. Allgemeine Hinweise

Die bei meinen Untersuchungen eingesetzten Katalysatoren sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen bei den Katalyseversuchen mußten daher unter Schutzgas (Argon) durchgeführt werden. Reines cis-Piperylen (99 %ig) gewann ich durch Umsetzung eines durch Destillation an cis-Piperylen angereicherten Gemischs beider Isomeren mit Maleinsäureanhydrid. Dabei wird das trans-Piperylen in das Addukt überführt. Reines cis-Piperylen konnte ich anschließend abdestillieren [28]. Darstellung des reinen trans-Piperylens (99 %ig): Das Gemisch der isomeren Piperylene setzte ich mit flüssigem SO_2 bei 80°C im Autoklaven um. Das dabei gebildete sterisch einheitliche Sulfon läßt sich thermisch bei 100°C in SO_2 und trans-Piperylen spalten [29]. Cis-1,2-Divinylcyclobutan stellte ich durch katalytische Cyclo-dimerisation aus Butadien her [9].

Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden mit Äthoxy-aluminium-diäthyl getrocknet.

Bis(cyclooctadien)Nickel⁰ stellte ich aus Nickelacetylacetonat durch Reduktion mit Triäthylaluminium in Gegenwart von Cyclooctadien her [1].

Die phosphorhaltigen Liganden Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit, Triphenylphosphin und Tricyclohexylphosphin standen mir zur Verfügung.

(Retentionsindices und GCH-Arbeitsbedingungen s. Anhang.)

2. Katalytische Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans

Versuch 1 Reaktionen des cis-1,2-Divinylcyclobutans am Katalysator I.

2,71 g (9,85 mmol) Ni(COD)_2 und 5,28 g (9,85 mmol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit wurden in 50,5 g (467 mmol) cis-1,2-Divinylcyclobutan und 1,4 g n-Octan bei etwa -40°C gelöst.

Dem Reaktionsgemisch entnahm ich bei tiefer Temperatur eine Probe von etwa 8 ml und füllte damit ein Dilatometer (s. Abb. 1). 27,2 % des Gesamtvolumens der Kapillare sind kalibriert. Bei 40 Teilstrichen beträgt die Volumenänderung pro Teilstrich 0,682 % bezogen auf das Gesamtvolumen.

Bei $30^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$ beobachtete ich die Kontraktion bzw. Expansion des Reaktionsvolumens während der Reaktion.

Die prozentuale Volumenänderung bezogen auf das Ausgangsvolumen berechnete ich nach folgender Formel mit Hilfe des Olivetti-Computers P 203:

$$\Delta V(\%) = \frac{(V + R + r) \cdot (c - b) \cdot a}{V \cdot (100 - b \cdot a)} \cdot 100$$

$\Delta V(\%)$: prozentuale Volumenänderung bezogen auf das Ausgangsvolumen

V : Volumen des eingesetzten Diens

R : Volumen des inneren Standards

r : Volumen des Katalysators (statt des Volumens setzte ich jeweils das Gewicht des Katalysators ein)

b : Volumen der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion im Dilatometer (Skt)

- c : Volumen der Reaktionslösung zur Zeit t im Dilatometer (Skt)
- a : prozentuale Volumenkontraktion pro Skalenteilstrich bei vollständig gefülltem Dilatometer

Die zeitliche Änderung des Reaktionsvolumens ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Parallel zum Dilatometerversuch ließ ich in einer Ampulle eine Probe von ca. 1 ml der Reaktionslösung bei 30°C reagieren. Nach 312 Min. wurde die Ampulle auf -20°C gekühlt und der Katalysator durch Zugabe von etwa 4 Mol Triphenylphosphit pro Mol Katalysator desaktiviert. Nach Umkondensieren bei 10⁻⁴ mm Hg wurde das Destillat gaschromatographisch analysiert.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Butadien	0,8 %
n-Octan	2,6 %
DVCB	2,4 %
?	0,2 %
VCH	1,3 %
COD	<u>92,6 %</u>
	99,9 %

Versuch 2

In einem Dilatometerversuch wurde die zeitliche Volumenänderung der Reaktionslösung (s. Versuch 1) bei 40°C beobachtet. Die prozentuale Volumenänderung während der Reaktion ist in Abb. 2 eingezeichnet.

Parallel zum Dilatometerversuch ließ ich zwei weitere Proben der Reaktionslösung von je etwa 1 ml bei 40°C in Ampullen reagieren. Bei der ersten betrug die Reaktionszeit 99 Min., bei der zweiten 184 Min..

Nach der Reaktion hatten die Proben laut gaschromatographischer Analyse die folgende Zusammensetzung:

Reaktionszeit (Min.)	99	184
Butadien	3,1 %	0,2 %
n-Octan	2,8 %	3,0 %
DVCB	11,6 %	-
?	0,1 %	0,1 %
VCH	1,8 %	1,2 %
COD	<u>80,6 %</u>	<u>95,4 %</u>
	100,0 %	99,9 %

Aus der gaschromatographischen Analyse der ersten Probe und der Reaktionszeit für den vollständigen Umsatz des cis-1,2-Divinylcyclobutans (Ende der Volumenkontraktion: 130 Min.) berechnete ich für die Bildungsgeschwindigkeit des COD den Wert:

0,7 g/Min. • g Ni.

Versuch 3 Umsatz von cis-1,2-Divinylcyclobutan am Katalysator I bei 80 mm Hg.

0,606 g (2,2 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 1,169 g (2,2 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit werden in 59,1 g (548 mMol) cis-1,2-Divinylcyclobutan bei -40°C gelöst. Bei tiefer Temperatur wurde die Reaktionslösung in eine Destillationsapparatur gefüllt. In der Vorlage befanden sich 17,4 g Toluol. Es wurde nun auf 80 mm Hg evakuiert und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 45°C erhitzt.

Das bei der Reaktion gebildete Butadien fing ich in der auf -80°C gekühlten Vorlage auf. Nach fünf Stunden desaktivierte ich den Katalysator bei -20°C durch Zugabe von Triphenylphosphit und kondensierte das bei 80 mm Hg noch nicht flüchtige Reaktionsprodukt bei 10^{-4} Torr ebenfalls in die Vorlage über.

Laut gaschromatographischer Analyse besaß das Gemisch in der Vorlage die folgende Zusammensetzung:

Butadien	18,8 %
DVCB	6,0 %
VCH	1,3 %
Toluol	23,1 %
?	0,3 %
COD	50,4 %
Umsatz an DVCB:	92 %
Ausbeute: Butadien	27 %
COD	71 %

Versuch 4 Cyclodimerisation von Butadien am Katalysator I.

Ansatz: 993,3 mg (3,61 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$
 1948,0 mg (3,62 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 18,4 g (341 mMol) Butadien
 64,2 g Toluol

Nach den Einwaagen läßt sich nach Desaktivieren des Katalysators vor Reaktionsbeginn die folgende Zusammensetzung des Reaktionsgemisches berechnen:

COD aus dem $\text{Ni}(\text{COD})_2$	0,95 %
Butadien	22,0 %
Toluol	77,0 %

Die Katalysatorkomponenten löste ich bei -40°C in Butadien und Toluol. Zwei Proben von etwa 1 ml wurden der Reaktionslösung entnommen und in Ampullen gefüllt. Die Proben ließ ich 69 Min. bzw. 90 Min. bei $40^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ reagieren. Nach dem Aufarbeiten wie in Versuch (1) ergibt sich laut gaschromatographischer Analyse für die Reaktionsmischungen die folgende Zusammensetzung:

Reaktionszeit (Min.)	69	90
Butadien	2,4 %	1,9 %
?	0,1 %	0,1 %
DVCB	4,9 %	2,2 %
Toluol	78,8 %	78,3 %
?	—	0,2 %
VCH	0,8 %	0,8 %
COD	<u>13,0 %</u>	<u>16,5 %</u>
	100,0 %	100,0 %

Nach 69 Min. haben sich 10 g und nach 90 Min. 15,5 g COD aus Butadien gebildet. Die Bildungsgeschwindigkeit des COD beträgt in beiden Fällen 0,68 g/Min. • g Ni.

3. Katalytische Cyclodimerisation des Piperylens an Nickel-Ligand-Katalysatoren

3.1. Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus Piperylen

Versuch 5 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus trans-Piperylen am Katalysator I

292 mg (1,06 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und 571 mg (1,06 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit löste ich in 3,98 g (58,5 mMol) trans-Piperylen und 1,3 g n-Octan (innerer Standard). Das Reaktionsgemisch wurde

in eine 10 ml-Ampulle gefüllt und sieben Tage auf $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch (1). Laut gas-chromatographischer Analyse hatte das Reaktionsprodukt - n-Octan und COD aus dem eingesetzten $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurden nicht berücksichtigt - die folgende Zusammensetzung:

Piperylen	3,8 %
≡ Vierringe	2,5 %
(A)	1,7 %
(B)	58,6 %
(C)	30,3 %
(D)	1,1 %
Rest	<u>2,0 %</u>
	100,0 %

Rest = acht unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 96,2 %

Ausbeute an Achtringen: 95,5 %

Höhere Oligomere, die sich bis zu etwa 3-5 % bilden können [13] sind bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt. Zu etwa gleichen Prozentzahlen für die höheren Oligomeren kommt man bei der Berechnung über den inneren Standard.

Versuch 6 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus cis-Piperylen am Katalysator I

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5.

Ansatz: 471 mg (1,72 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$
922 mg (1,71 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
5,6 g (82,3 mMol) cis-Piperylen
1,23 g n-Octan

Laut gaschromatographischer Analyse hatte das Reaktionsprodukt die folgende Zusammensetzung:

Piperylen	3,3 %
≡ Vierringe	1,2 %
(A)	23,1 %
(B)	13,0 %
(C)	35,0 %
(D)	16,0 %
Rest	<u>8,4 %</u>
	100,0 %

Rest = acht unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 96,7 %

Ausbeute an Achtringen: 90,2 %

Versuch 7 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus 36 % trans- und 64 % cis-Piperylen am Katalysator I.

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5.

Ansatz: 347,0 mg (1,26 mMol) Ni(COD)_2

680,0 mg (1,26 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit

4,2 g (61,7 mMol) eines Gemisches von 36 % trans-
und 64 % cis-Piperylen

1,28 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	3,3 %
≡ Vierringe	2,2 %
(A)	28,1 %
(B)	17,5 %
(C)	23,4 %
(D)	19,3 %
Rest	<u>6,1 %</u>
	99,9 %

Rest = acht unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 96,7 %

Ausbeute an Achtringen: 91,4 %

Versuch 8 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus trans-Piperylen am Katalysator II.

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: ein Monat.

Ansatz: 487,1 mg (1,77 mMol) Ni(COD)_2
468,9 mg (1,78 mMol) Triphenylphosphin
5,8 g (85,3 mMol) trans-Piperylen
1,4 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	5,0 %
≡ Vierringe	3,6 %
(A)	1,3 %
(B)	51,2 %
(C)	21,3 %
(D)	6,5 %
Rest	<u>11,1 %</u>
	100,0 %

Rest = elf unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 95,0 %

Ausbeute an Achtringen: 84,5 %

Versuch 9 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus cis-Piperylen am Katalysator II.

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: 1 Monat.

Ansatz: 501 mg (1,82 mMol) Ni(COD)₂
477 mg (1,82 mMol) Triphenylphosphin
5,95 g (87,5 mMol) cis-Piperylen
1,1 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	5,6 %
≧ Vierringe	6,9 %
(A)	6,1 %
(B)	26,4 %
(C)	11,6 %
(D)	29,7 %
Rest	<u>13,7 %</u>
	100,0 %

Rest = 12 unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 94,5 %

Ausbeute an Achtringen: 78,1 %

Versuch 10 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus einem Gemisch beider Isomeren des Piperylens am Katalysator II

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: ein Monat.

Ansatz: 464 mg (1,69 mMol) Ni(COD)_2
444 mg (1,69 mMol) Triphenylphosphin
5,53 g (81,3 mMol) Piperylen (36 % trans- und 64 % cis-Piperylen)
1,26 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen:	4,8 %
≠ Vierringe	5,0 %
(A)	5,8 %
(B)	27,1 %
(C)	11,8 %
(D)	28,1 %
Rest	17,3 %
	99,9 %

Rest = 14 unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen:	95,2 %
Ausbeute an Achtringen:	76,5 %

Versuch 11 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus trans-Piperylen am Katalysator III

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: drei Monate.

Ansatz: 389 mg (1,41 mMol) Ni(COD)_2
371 mg (1,41 mMol) Tricyclohexylphosphin
4,65 g (68,4 mMol) trans-Piperylen
1,08 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	8,0 %
$\approx$ Vierringe	7,3 %
(A)	3,0 %
(B)	51,4 %
(C)	4,4 %
(D)	9,9 %
Rest	15,9 %
	99,9 %

Rest = elf unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 92,0 %

Ausbeute an Achtringen: 74,8 %

Versuch 12 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus cis-Piperylen am Katalysator III

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: drei Monate.

Ansatz: 428,7 mg (1,56 mMol) Ni(COD)_2
429,0 mg (1,53 mMol) Tricyclohexylphosphin
5,1 g (75 mMol) cis-Piperylen
0,95 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	10,1 %
Σ Vierringe	8,6 %
(A)	4,1 %
(B)	46,0 %
(C)	4,4 %
(D)	14,5 %
Rest	12,2 %
	99,9 %

Rest = elf unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 89,9 %

Ausbeute an Achtringen: 76,5 %

Versuch 13 Darstellung der Dimethylcyclooctadiene aus einem Gemisch beider Isomeren des Piperylens am Katalysator
III

Ausführung, Aufarbeitung und Auswertung wie in Versuch 5, jedoch Reaktionszeit: drei Monate.

Ansatz: 444 mg (1,61 mMol) Ni(COD)_2
451 mg (1,61 mMol) Tricyclohexylphosphin)
5,2 g (76,5 mMol) Piperylen (36 % trans- und
64 % cis-Piperylen)
0,95 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes laut gaschromatographischer Analyse:

Piperylen	5,7 %
Σ Vierringe	4,4 %
(A)	4,1 %
(B)	43,4 %
(C)	4,1 %
(D)	14,4 %
Rest	23,9 %
	100,0 %

Rest = elf unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 94,3 %

Ausbeute an Achtringen: 70,0 %

3.2 Kinetik der katalytischen Cyclodimerisation von Piperylen

Vorbemerkungen zu den Versuchen 14 bis 16 und 19 bis 24

In dem Dien löste ich jeweils Ni(COD)_2 und eine äquimolare Menge des phosphorhaltigen Liganden. Die Reaktionslösungen stellte ich bei tiefer Temperatur her und setzte den Reaktionsgemischen meistens eine bestimmte Menge eines inerten Kohlenwasserstoffs (z.B. n-Octan) zur Kontrolle und Auswertung der gaschromatographischen Analysen zu.

Die bei der katalytischen Cyclodimerisation gebildeten Produkte besitzen eine größere Dichte als die eingesetzten Diene. Daher läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit dilatometrisch verfolgen. Den Reaktionslösungen entnahm ich dazu jeweils 8 ml und füllte damit ein in Abb. 1 wiedergegebenes Dilatometer. Bei einem Di-

latometer waren 10,6 %, beim anderen 27,2 % des Volumens kalibriert. Im Dilatometer beobachtete ich die zeitliche Änderung des Volumens der Reaktionslösungen.

Nur bei der Cyclodimerisation des trans-Piperylens am Katalysator III entsteht im wesentlichen ein Produkt. Bei den anderen Versuchen bildeten sich jedoch mehrere Verbindungen. Bei diesen kann man mit Hilfe der Dilatometrie nur sehr grobe Aussagen über die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen machen. Bei den meisten Versuchen beschreibe ich deshalb die zeitliche Änderung des Reaktionsvolumens nicht.

Einen genaueren Einblick in das zeitliche Konzentrationsverhalten der gebildeten Produkte lieferten gaschromatographische Analysen der Reaktionsmischungen zu bestimmten Zeitpunkten.

Von den angesetzten Reaktionslösungen füllte ich bei tiefer Temperatur in der Regel 4 bis 5 Proben von je etwa 1 ml in Ampullen ab. Die Proben stellte ich dann gleichzeitig in einen auf $30^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ eingestellten Thermostaten. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden die einzelnen Proben wieder gekühlt und der in den Reaktionslösungen enthaltene Katalysator durch Zugabe von etwa 4 Mol Triphenylphosphit pro Mol Katalysator deaktiviert. Nach dem Abkondensieren bei 10^{-4} mm Hg wurde das Destillat gaschromatographisch analysiert.

Bei kleinen Umsätzen enthielten die Reaktionslösungen stets sehr große Mengen des leicht flüchtigen Piperylens. Deshalb waren die gaschromatographischen Analysen wegen der Piperylenverluste ungenau und schlecht reproduzierbar. Die wahre Zusammensetzung der Reaktionsgemische konnte ich über den in allen Proben einer Versuchsserie in gleicher Konzentration enthaltenen inneren Standard berechnen. Bei einigen Versuchen diente das mit dem $\text{Ni}(\text{COD})_2$

zugegebene COD als innerer Standard.

Der Umsatz an Piperylen läßt sich über den inneren Standard im Rahmen der gaschromatographischen Genauigkeit (± 5 %) nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$U = \frac{a \cdot U'}{a' \cdot (100 - a - b)} \cdot 100$$

U: tatsächlicher Umsatz an Piperylen

U': Umsatz laut Gaschromatogramm (%)

a: Berechnete Konzentration des inneren Standards im Reaktionsgemisch (%)

a': Konzentration des inneren Standards laut Gaschromatogramm (%)

b: Berechnete Konzentration eines zweiten inneren Standards (z.B. COD) im Reaktionsgemisch (%)

Durch eine ähnliche Rechnung läßt sich auch über den inneren Standard aus den gaschromatographischen Analysen die tatsächliche prozentuale Konzentration der einzelnen Produkte bezogen auf das eingesetzte Piperylen berechnen:

$$x_i (\%) = \frac{100 \cdot a \cdot b}{c \cdot d}$$

x_i (%): tatsächliche Konzentration des Produktes x_i bezogen auf das eingesetzte Piperylen.

a: Menge des inneren Standards (g)

b: Konzentration des Produktes x_i laut gaschromatographischer Analyse (%)

c: Menge des eingesetzten Piperylens (g)

d: Konzentration des inneren Standards laut gaschromatographischer Analyse (%)

Zur Auswertung der gaschromatographischen Analysen benutzte ich einen Olivetti-Computer P 203.

Bei allen Berechnungen berücksichtigte ich nicht, daß sich in geringem Maße auch höhere Oligomere des Piperylens (3-5 %) bilden [13].

Nur beim ersten Versuch dieser Serie (Versuch 14) habe ich alle anfallenden Daten aufgeführt. Bei den weiteren Versuchen sind nur die Endergebnisse wiedergegeben.

Versuch 14 Cyclodimerisation von trans-Piperylen am Katalysator I

Ansatz: 1,460 g (5,3 mMol) Ni(COD)_2
2,789 g (5,2 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
17,1 g (250 mMol) trans-Piperylen
ca. 9 ml n-Decan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach verschiedenen Zeiten laut gaschromatographischer Analyse (n-Decan ist nicht berücksichtigt):

Probe	:	1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit (Min.):		35	62	114	249	365	530
Piperylen (%)		82,7	76,4	72,4	64,5	56,9	57,5
(II) (%)		9,2	12,1	13,9	14,7	15,0	13,5
(III) (%)		1,3	2,4	3,7	5,6	7,2	7,5
(B) (%)		0,5	1,1	2,4	5,8	9,3	10,0
(C) (%)		0,2	0,7	1,0	2,0	3,1	3,5
COD (%)		5,7	6,5	5,8	6,4	6,8	6,9
Rest (%)		0,4	0,6	0,8	1,0	1,6	1,1

Rest = sechs unbekannte Produkte

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu verschiedenen Zeitpunkten bezogen auf das eingesetzte trans-Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard (COD):

Probe	:	1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit(Min.) :		35	62	114	249	365	530
Piperylen (%)		86,3	82,5	74,5	69,5	64,5	65,8
(II) (%)		10,8	12,6	16,0	15,4	14,7	13,0
(III) (%)		1,5	2,5	4,3	5,9	7,1	7,2
(B) (%)		0,6	1,1	2,8	6,1	9,1	9,7
(C) (%)		0,3	0,7	1,2	2,1	3,1	3,4
Rest (%)		0,4	0,6	1,2	1,0	1,5	0,8

Rest = sechs unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 3 und 5)

Versuch 15 Cyclodimerisation von trans-Piperylen am Katalysator II

Ansatz: 1,606 g (5,84 mMol) Ni(COD)₂
 1,581 g (5,97 mMol) Triphenylphosphin
 19,0 g (280 mMol) trans-Piperylen
 2,1 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach verschiedenen Zeiten, bezogen auf das eingesetzte trans-Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard:

Probe	1	2	3	4	5
Reaktionszeit (Min.):	0	86	298	298	910
Piperylen (%)	97,6	83,8	74,3	74,4	70,0
(I) (%)	-	Spur	-	0,5	0,4
(II) (%)	1,2	13,3	21,6	20,5	16,4
(III) (%)	0,1	1,0	1,9	2,0	5,3
(B) (%)	-	0,5	1,6	1,0	4,0
(C) (%)	-	0,3	0,5	0,5	1,6
Rest (%)	1,1	2,1	0,1	1,1	2,2

Rest = elf unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 4 und 6)

Probe 3 und Probe 4 wurden zur gleichen Zeit aus dem Thermostaten entnommen. Die entsprechenden Zahlen sind trotzdem z.T. sehr unterschiedlich.

Versuch 16 Cyclodimerisation von trans-Piperylen am Katalysator III

Ansatz: 2,376 g (8,7 mMol) Ni(COD)_2
 2,406 g (8,6 mMol) Tricyclohexylphosphin
 28,2 g (415 mMol) trans-Piperylen
 2,8 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach verschiedenen Zeiten bezogen auf das eingesetzte trans-Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard.

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktionszeit (Min.):	21	54	134	286	493
Piperylen (%)	87,0	79,4	74,3	76,3	71,0
(I) (%)	Spur	Spur	0,2	0,4	0,8
(II) (%)	11,3	17,7	20,3	16,2	15,4
(III) (%)	1,0	1,3	1,9	2,8	4,3
(B) (%)	0,1	0,5	1,0	1,7	2,8
(C) (%)	-	-	0,1	0,1	0,3
Rest (%)	0,6	1,1	2,2	2,5	5,4

Rest = zehn unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 4 und 7)

Die parallel dazu im Dilatometer gemessene Volumenkontraktion ist in Abb. 8 eingezeichnet.

Versuch 17 Die Cyclodimerisation von trans-Piperylen am Katalysator III bei 0°C

Ansatz: s. Versuch 16

Dem Reaktionsgemisch wurde eine Dilatometerfüllung entnommen. Bei 0°C beobachtete ich die Volumenkontraktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die dabei aufgestellte Volumenkontraktions-Zeit-Kurve ist in Abb. 8 eingezeichnet.

Nach 69 Stunden stoppte ich die Reaktion ab. Laut gaschromatographischer Analyse besaß das Reaktionsgemisch bezogen auf das eingesetzte Piperylen die folgende Zusammensetzung:

Piperylen	58,0 %
(I)	0,3 %
(II)	39,0 %
(III)	0,7 %
(B)	0,3 %
Rest	1,7 %
	100,0 %

Rest = sechs unbekannte Produkte

Umsatz an Piperylen: 42 %

Ausbeute an (II) 93 %

Versuch 18 Zur Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen trans-3,4-Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutan

Ansatz: 632 mg (2,3 mMol) Ni(COD)₂
642 mg (2,3 mMol) Tricyclohexylphosphin
7,52 g (110 mMol) trans-Piperylen

Von der Reaktionslösung füllte ich bei tiefer Temperatur etwa 8 ml in ein Dilatometer. Anschließend beobachtete ich die Volumenkontraktion zuerst bei 30°C (s. Abb. 9a), danach bei 15°C (s. Abb. 9b). Als ich das Reaktionsgemisch wieder auf 30°C erwärmte, konnte ich eine Volumenexpansion beobachten, die durch die katalytische Rückspaltung des Vierrings (II) zuPiperylen hervorgerufen wurde (s. Abb. 9c).

Versuch 19 Cyclodimerisation von cis-Piperylen am Katalysator III bei 30°C.

Ansatz: 973 mg (3,54 mMol) Ni(COD)_2
990 mg (3,54 mMol) Tricyclohexylphosphin
11,6 g (171 mMol) cis-Piperylen
1,66 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu verschiedenen Zeitpunkten bezogen auf das eingesetzte cis-Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard:

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktions- zeit (Min.):	50	110	180	405	785
Piperylen (%)	97,5	93,2	91,8	83,2	73,9
(I) (%)	0,44	2,3	3,5	7,3	8,2
(II) (%)	0,64	1,0	1,5	3,0	5,6
(III) (%)	-	-	-	0,2	0,9
(IV) (%)	0,17	0,5	0,42	0,6	0,9
(V) (%)	0,01	0,13	0,2	0,9	2,1
(A) (%)	-	-	-	Spur	0,18
(B) (%)	-	-	-	Spur	0,58
(C) (%)	-	-	-	Spur	0,07
(D) (%)	-	-	-	Spur	0,12
Rest (%)	1,2	2,8	2,7	4,7	7,3

Rest = drei bis elf unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 10)

Laut gaschromatographischer Analyse enthielten die Proben die beiden Isomeren des Piperylens in folgenden Verhältnissen (nichtumgesetztes Piperylen = 100 %):

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktions- zeit (Min.):	50	110	180	405	785
cis-Piperylen (%)	93,7	86,9	83,5	70	50
trans-Piperylen (%)	6,3	13,1	16,5	30	50

Das eingesetzte cis-Piperylen war 99 %ig.

Die u.a. aus diesen Werten berechnete Isomerisierungsgeschwindigkeit von cis- in trans-Piperylen ist in Abb. 17 eingezeichnet.

Versuch 20 Cyclodimerisation eines Gemisches der Piperylen-
isomeren am Katalysator III.

Ansatz: 1,662 g (6,05 mMol) Ni(COD)_2
1,710 g (6,1 mMol) Tricyclohexylphosphin
19,9 g (292 mMol) Piperylen (36 % trans- und
64 % cis-Piperylen)
2,7 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach verschiedenen Zeiten bezogen auf das eingesetzte Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard:

Probe:	:	1	2	3	4	5
Reaktions- zeit (Min.):		36	61	156	305	500
Piperylen (%)		92,8	91,6	85,4	80,7	78,9
(I) (%)		2,9	3,6	6,9	8,4	8,0
(II) (%)		2,4	2,9	4,3	5,5	6,4
(III) (%)		0,2	0,1	0,3	0,6	0,1
(IV) (%)		Spur	Spur	0,2	0,3	0,4
(V) (%)		0,1	0,1	0,5	1,0	1,6
(A) (%)		-	-	Spur	0,1	0,2
(B) (%)		-	Spur	0,1	0,3	0,5
(C) (%)		-	-	Spur	Spur	Spur
(D) (%)		-	-	Spur	Spur	0,1
Rest (%)		1,5	1,6	2,1	2,9	3,6

Rest = fünf bis zehn unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 11)

Laut gaschromatographischer Analyse enthielten die Proben die beiden Isomeren des Piperylen in folgenden Verhältnissen (nicht umgesetztes Piperylen = 100 %):

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktionszeit (Min.):	36	61	156	305	500
cis-Piperylen (%)	65	69	61	54	48
trans-Piperylen(%)	35	31	39	46	52

Die u.a. aus diesen Werten berechnete Isomerisierungsgeschwindigkeit von cis- in trans-Piperylen ist in Abb. 17 eingezeichnet.

Versuch 21 Cyclodimerisation von cis-Piperylen am Katalysator II bei 30°C

Ansatz: 1,528 g (5,56 mMol) Ni(COD)_2
 1,538 g (5,49 mMol) Triphenylphosphin
 18,2 g (268 mMol) cis-Piperylen
 2,1 g n-Octan

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu verschiedenen Zeitpunkten bezogen auf das eingesetzte Piperylen nach Umrechnung über den inneren Standard:

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktions- zeit (Min.):	75	131	332	455	830
Piperylen (%)	90,4	88,3	84,0	79,4	64,4
(I) (%)	2,4	3,5	5,1	5,5	7,4
(II) (%)	2,0	1,9	2,5	2,6	3,8
(III) (%)	0,2	0,2	0,3	0,5	1,8
(IV) (%)	2,2	2,8	3,4	4,0	7,7
(V) (%)	0,5	0,8	1,5	2,2	5,3
(A) (%)	-	Spur	Spur	0,4	0,6
(B) (%)	0,3	0,3	0,5	0,8	1,4
(C) (%)	Spur	0,1	0,1	0,3	0,6
(D) (%)	Spur	0,1	0,2	0,5	1,0
Rest (%)	1,8	1,9	2,3	3,7	5,9

Rest = neun unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 12)

Zusammensetzung des nichtumgesetzten Piperylens bei den verschiedenen Reaktionszeiten (nichtumgesetztes Piperylen = 100%):

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktions- zeit (Min.):	75	131	332	455	830
cis-Piperylen (%)	88	84	79	75	63
trans-Piperylen (%)	12	16	21	25	37

Versuch 22 Cyclodimerisation eines Gemischs der Piperylensiomen am Katalysator II bei 30°C.

Ansatz: 1,460 g (5,30 mMol) Ni(COD)₂
 1,412 g (5,37 mMol) Triphenylphosphin
 17,4 g (256 mMol) Piperylen (36 % trans- und 64 % cis-Piperylen)
 2,1 g n-Octan

Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsmischung bezogen auf das eingesetzte Piperylen zu verschiedenen Reaktionszeiten nach Umrechnung über den inneren Standard:

Probe	1	2	3	4	5	6
Reaktionszeit (Min.):	61	105	183	300	435	495
Piperylen (%)	90,2	87,0	82,7	80,3	78,2	76,5
(I) (%)	3,1	4,4	5,8	6,3	6,6	6,7
(II) (%)	4,0	4,4	4,8	4,5	4,4	4,4
(III) (%)	0,4	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4
(IV) (%)	0,3	0,4	0,8	1,1	1,7	1,5
(V) (%)	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0	3,1
(A) (%)	-	Spur	0,2	0,3	0,3	0,4
(B) (%)	0,2	0,3	0,7	1,0	1,2	1,3
(C) (%)	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,5
(D) (%)	0,1	0,1	0,3	0,4	0,6	0,6
Rest (%)	1,0	1,6	2,1	2,4	2,4	3,5

Rest = acht unbekannte Produkte

(siehe auch Abb. 13)

Versuch 23 Cyclodimerisation von cis-Piperylen am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 1,458 g (5,30 mMol) Ni(COD)₂
 2,889 g (5,36 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 17,5 g (258 mMol) cis-Piperylen

Zusammensetzung der Reaktionsmischung bezogen auf das eingesetzte Piperylen zu verschiedenen Reaktionszeiten nach Umrechnung über den inneren Standard (COD):

Probe		1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit (Min.):		30	80	138	270	534	1210
Piperylen (%)		92,0	84,5	77,7	65,2	46,4	32,7
(I) (%)		0,1	0,3	0,6	1,0	0,9	0,3
(II) (%)		1,5	1,4	1,2	1,1	0,9	0,3
(III) (%)		-	-	-	0,1	0,2	0,2
(IV) (%)		5,3	9,9	14,6	21,6	30,3	33,7
(V) (%)		-	0,1	0,2	0,4	0,4	0,2
(A) (%)		-	0,1	0,4	1,5	4,7	8,0
(B) (%)		0,1	0,7	1,3	2,3	4,1	5,6
(C) (%)		0,2	0,8	1,2	2,0	3,7	6,1
(D) (%)		-	0,1	0,3	1,1	3,3	6,1
Rest (%)		0,8	1,8	2,3	3,6	5,0	6,6

Rest = sechs unbekannte Produkte

(Siehe auch Abb. 14)

Laut gaschromatographischer Analyse enthielten die Proben die beiden Isomeren des Piperylens in folgenden Verhältnissen (nichtumgesetztes Piperylen = 100 %):

Probe	:	1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit (Min.)	:	30	80	138	270	534	1210
cis-Piperylen (%)		98,9	96,4	94,6	90,2	84,9	82,3
trans- Piperylen (%)		1,1	3,6	5,4	9,8	15,1	17,7

Die u.a. aus diesen Werten berechnete Isomerisierungsgeschwindigkeit von cis- in trans-Piperylen ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Versuch 24 Zur Cyclodimerisation eines Gemischs beider Piperylenisomeren am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 1,839 g (6,68 mMol) Ni(COD)_2
 3,542 g (6,60 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 22,5 g (331 mMol) Piperylen (36 % trans- und 64 %
 cis-Piperylen)

Zusammensetzung der Reaktionsmischung bezogen auf das eingesetzte Piperylen zu verschiedenen Reaktionszeiten nach Umrechnung über den inneren Standard (COD):

Probe	:	1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit (Min.) :		30	65	163	260	335	806
Piperylen (%)		92,3	87,8	79,8	73,6	68,7	49,7
(I) (%)		1,4	2,2	2,8	3,0	2,9	1,3
(II) (%)		3,2	4,0	3,6	3,0	2,8	1,4
(III) (%)		0,5	0,9	1,4	1,8	1,9	1,1
(IV) (%)		0,8	1,7	3,7	5,2	6,6	11,3
(V) (%)		0,4	0,7	1,1	1,3	1,4	0,7
(A) (%)		0,2	0,5	2,1	3,3	4,7	10,8
(B) (%)		0,2	0,7	2,3	3,6	4,5	8,9
(C) (%)		0,2	0,3	1,0	1,4	1,9	4,8
(D) (%)		0,2	0,5	1,4	2,3	3,2	7,6
Rest (%)		0,5	0,6	0,8	1,2	1,4	2,3

Rest = sechs unbekannte Produkte

(Siehe auch Abb. 15)

Laut gaschromatographischer Analyse enthielten die Proben die beiden Isomeren des Piperylens in folgendem Verhältnis (nicht-umgesetztes Piperylen = 100 %):

Probe	:	1	2	3	4	5	6
Reaktions- zeit (Min.):		30	65	163	260	335	806
cis-Piperylen (%)		69	68	68	69	68	68
trans- Piperylen (%)		31	32	32	31	32	32

Die u.a. aus diesen Werten berechnete Isomerisierungsgeschwindigkeit von cis- in trans-Piperylen ist in Abb.16 eingezeichnet.

3.3. Umsetzung der Dimethyl-cis-1,2-divinylcyclobutane an Nickel-Ligand-Katalysatoren

Allgemeine Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35

Bei diesen Versuchen ließ ich die Dimethyldivinylcyclobutane auf die Katalysatoren I bis III einwirken. Dazu löste ich Ni(COD)_2 und den phosphorhaltigen Liganden im Molverhältnis 1:1 bei etwa -40°C in den einzelnen Vierringen und n-Octan. Einen Teil der Reaktionslösung ließ ich in einer Ampulle bei Normaldruck (a), den Rest in einer Destillationsapparatur unter Vakuum (10 mm Hg) (b) reagieren. Den Katalysator desaktivierte ich nach der Reaktion durch Zugabe von Triphenylphosphit. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei 10^{-4} mm Hg abkondensiert und das Destillat gaschromatographisch analysiert.

Die Zusammensetzung der Mischungen vor und nach der Reaktion berechnete ich über den inneren Standard. Vom Olivetti-Computer ließ ich die g-Mengen der in der Ausgangsmischung vorhandenen Verbindungen mit Ausnahme von n-Octan und COD ausdrucken (Spalte 1 der in jedem Versuch angegebenen Tabelle). Für die Verbindungen im Gemisch nach der Reaktion ließ ich die Differenzen der g-Mengen nach und vor der Reaktion berechnen (Spalte 2 und 3 der Tabellen). Z.B. enthielt die Mischung, von der ein Teil umgelagert wurde, beim Versuch 25 4,767 g (III). Nach der Reaktion bei Normaldruck enthielt das Reaktionsgemisch noch 2,274 g (III) (bezogen auf die Ausgangsmischung). In der Tabelle angegeben wird die Differenz: $2,274 \text{ g} - 4,767 \text{ g} = -2,493 \text{ g}$. Die umgesetzte Menge einer Verbindung ließ ich als negative Zahl, die Menge der neugebildeten Produkte als positive Zahl ausdrucken. Z.B. enthielt die Mischung beim Versuch 25 vor der

Reaktion 0,013 g (II) und nach der Reaktion bei Normaldruck 0,056 g (II). In der Tabelle angegeben wird die Differenz: 0,056 g - 0,013 g = 0,043 g.

Die vor dem Einspritzen in den Gaschromatographen verlorengegangene Piperylenmenge kann nach der folgenden Formel über den inneren Standard berechnet werden:

$$\text{Verlust} = n \left(\frac{\sum I^{(0)} - I_n^{(0)} - I_c^{(0)}}{I_n^{(0)}} - \frac{\sum I^{(1)} - I_n^{(1)} - I_c^{(1)}}{I_n^{(1)}} \right)$$

n : g-Menge des inneren Standards (n-Octan) des z.T. für mehrere Versuche hergestellten Gemischs von n-Octan und den einzelnen Vierringen.

$\sum I$: Summe der Peakflächen der Gaschromatogramme.

I_n : Peakfläche des inneren Standards

I_c : Peakfläche für das COD.

Die Werte in der Ausgangsmischung haben in der Formel den Index ⁽⁰⁾ z.B. $I_n^{(0)}$ und die Werte für die entsprechenden Peakflächen der Gaschromatogramme der Mischungen nach der Reaktion den Index ⁽¹⁾ z.B. $I_n^{(1)}$.

Die so berechneten Werte sind jedoch mit einem großen Fehler behaftet, da außer n alle Größen nur auf etwa + 5 % genau bestimmt werden können (gaschromatographischer Fehler).

Bei den in der Tabelle für Piperylen angegebenen Werten sind die Verluste schon mit berücksichtigt. Die für die Verluste berechneten Werte sind am Ende jeder Tabelle noch einmal gesondert angegeben.

Versuch 25 Umsetzung des Vierrings (III) am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 57,5 mg (0,21 mMol) Ni(COD)_2
 112,8 mg (0,21 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 1,49 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
 (9 ml dieser Mischung enthielten 5,2 g Vierringe -
 Zusammensetzung s.folgende Tabelle - und 1,75 g n-Octan.)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch: sieben Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammensetzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	1,397	1,481
(I)	0,007	-0,006	-0,004
(II)	0,013	0,043	-0,010
(III)	4,767	-2,493	-2,292
(IV)	0,064	-0,001	-0,001
(V)	0,039	-0,024	-0,019
(B)	0,000	0,016	0,000
(C)	0,000	0,928	0,748
(D)	0,000	0,024	0,018
Rest	0,353	0,115	0,079
Verlust		0,287	0,584

Piperylenanalyse: a: nahezu reines trans-Piperylen

b: nahezu reines trans-Piperylen

Versuch 26 Umsetzung des Vierrings (III) am Katalysator II bei 30°C.

Ansatz: 93,2 mg (0,34 mMol) Ni(COD)₂
88,9 mg (0,34 mMol) Triphenylphosphin
2,4 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
(s. Ansatz Versuch 25)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch:
acht Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammensetzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	2,492	3,372
(I)	0,007	-0,007	-0,007
(II)	0,013	0,235	-0,013
(III)	4,767	-2,958	-3,809
(IV)	0,064	-0,013	-0,020
(V)	0,039	-0,014	-0,022
(B)	0,000	0,089	0,000
(C)	0,000	0,103	0,009
(D)	0,000	0,012	0,000
Rest	0,353	0,059	0,491
Verlust:		0,494	0,582

Piperylenanalyse: a: nahezu reines trans-Piperylen

b: nahezu reines trans-Piperylen

Versuch 27: Umsetzung des Vierrings (III) am Katalysator III
bei 30°C

Ansatz: 62,4 mg (0,226 mMol) $\text{Ni}(\text{CoD})_2$
62,9 mg (0,225 mMol) Tricyclohexylphosphin
1,58 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
(s. Ansatz Versuch 25)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch: 2,5
Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkun-
gen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	1,277	3,697
(I)	0,007	-0,005	-0,006
(II)	0,013	0,102	-0,009
(III)	4,767	-1,569	-3,519
(IV)	0,064	0,004	-0,008
(V)	0,039	-0,002	-0,017
(B)	0,000	0,026	0,001
(C)	0,000	0,018	0,020
(D)	0,000	0,002	0,005
Rest	0,353	0,146	-0,164
Verlust:		0,134	1,979

Piperylenanalyse: a: nahezu reines trans-Piperylen
b: nahezu reines trans-Piperylen

Versuch 28 Umsetzung des Vierrings (II) am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 75,6 mg (0,275 mMol) Ni(COD)₂
 149,7 mg (0,278 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 1,8 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
 (9 ml dieser Mischung enthielten 5,1 g Vierring (II)
 - Verunreinigungen s. Tabelle - und 1,75 g n-Octan)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch: 4,5 Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammensetzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	2,051	1,731
(I)	0,050	-0,027	-0,034
(II)	5,082	-2,548	-1,948
(III)	0,008	0,029	0,015
(V)	0,002	-0,001	-0,002
(A)	0,000	0,001	0,006
(B)	0,000	0,483	0,218
(C)	0,000	0,001	0,006
Rest	0,010	0,010	0,007
Verlust:		0,438	0,798

Piperylenanalyse: a: nahezu reines trans-Piperylen

b: nahezu reines trans-Piperylen

Kleine Mengen von cis-Piperylen wurden bei der gaschromatographischen Analyse nicht getrennt vom trans-Piperylen registriert.

Versuch 29 Umsetzung des Vierrings (II) am Katalysator II bei 30°C

Ansatz: 61,1 mg (0,222 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$
 58,9 mg (0,224 mMol) Triphenylphosphin
 1,04 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
 (s. Ansatz Versuch 28)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch: eine Stunde.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammensetzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	2,252	2,175
(I)	0,050	0,011	-0,029
(II)	5,082	-2,395	-2,226
(III)	0,008	0,078	0,009
(V)	0,002	-0,002	-0,002
(B)	0,000	0,049	0,054
Rest	0,010	0,005	0,018
Verlust:		0,653	1,116

Piperylenanalyse: a: 1,0 % cis- und 99,0 % trans-Piperylen
 b: 2,6 % cis- und 97,4 % trans-Piperylen

Versuch 30: Umsetzung des Vierrings (II) am Katalysator III
bei 30°C

Ansatz: 82,2 mg (0,299 mMol) Ni(COD)_2
83,6 mg (0,299 mMol) Tricyclohexylphosphin
1,9 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
(s. Ansatz Versuch 28)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch: zwei Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	4,078	4,000
(I)	0,050	-0,039	-0,046
(II)	5,082	-4,177	-3,950
(III)	0,008	0,078	-0,005
(V)	0,002	-0,001	-0,002
(B)	0,000	0,030	0,005
(C)	0,000	0,003	0,000
Rest	0,010	0,027	-0,001
Verlust:		0,161	0,733

Piperylenanalyse: a: nahezu reines trans-Piperylen

b: nahezu reines trans-Piperylen

Kleine Mengen von cis-Piperylen wurden bei der gaschromatographischen Analyse nicht getrennt vom trans-Piperylen registriert.

Versuch 31 Umsetzung der Vierringe (I) und (II) am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 49,1 mg (0,179 mMol) Ni(COD)_2
 98,1 mg (0,182 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 1,24 ml eines Gemischs von n-Octan und den Vierringen (I) und (II).
 (3,75 ml dieser Mischung enthielten 2,15 g Vierringe (I) und (II) und COD - Anteile beider Vierringe s. Tabelle - und 0,7 g n-Octan.)

Reaktionszeit für einen Normaldruckversuch: zwei Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammensetzung (g)	Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	0,218
(I)	1,093	-0,127
(II)	0,712	-0,195
(A)	0,007	0,066
(B)	0,000	0,034
Rest	0,005	0,004
Verlust:		0,026

Piperylen-Analyse:

Gef.: 12,3 % cis- und 87,7 % trans-Piperylen

Ber.: 13,7 % cis- und 86,3 % trans-Piperylen

Versuch 32 Umsetzung der Vierringe (I) und (II) am Katalysator
III bei 30°C

Ansatz: 66,1 mg (0,240 mmol) Ni(COD)_2
67,9 mg (0,242 mmol) Tricyclohexylphosphin
1,7 ml eines Gemischs von n-Octan und den Vierringen
(I) und (II). (s. Ansatz Versuch 31)

Reaktionszeit für (a) Normaldruck - und (b) Vakuumversuch zwei
Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkun-
gen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	1,195	1,217
(I)	1,093	-0,654	-0,723
(II)	0,712	-0,579	-0,498
(A)	0,007	0,003	0,000
(B)	0,000	0,002	0,003
Rest	0,003	0,032	0,001
Verlust:		0,020	0,151

Piperylen-Analyse:

a: Gef. 25 % cis- und 75 % trans-Piperylen
Ber. 26,4 % cis- und 73,6 % trans-Piperylen
h: Gef. 27 % cis- und 73 % trans-Piperylen
Ber. 29,5 % cis- und 70,5 % trans-Piperylen

Die Auswertung der Piperylenanalyse erfolgte nicht aus elektroni-
schem Wege.

Versuch 33 Umsetzung des Vierrings (IV) am Katalysator I bei 30°C

Ansatz: 78,8 mg (0,287 mMol) Ni(COD)₂
 154,0 mg (0,286 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 1,8 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
 (9,0 ml dieser Mischung enthielten 5,3 g Vier-
 ring (IV) - Verunreinigung s. Tabelle - und
 1,75 g n-Octan)

Reaktionszeiten für (a) Normaldruckversuch: 29 Stunden und (b) Va-
 kuumversuch: zwei Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkungen
 zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	1,101	1,694
(IV)	5,219	-3,199	-2,350
(V)	0,061	-0,059	-0,060
(A)	0,000	0,167	0,000
(B)	0,000	0,103	0,000
(C)	0,000	1,531	0,638
(D)	0,000	0,184	0,051
Rest	0,066	0,170	0,027
Verlust:		0,639	0,937

Piperylenanalyse: a: 11,9 % trans- und 88,1 % cis-Piperylen
 b: 0,6 % trans- und 99,4 % cis-Piperylen

Versuch 34 Umsetzung des Vierrings (IV) am Katalysator II
bei 30°C

Ansatz: 134,8 mg (0,49 mmol) Ni(COD)₂
128,5 mg (0,49 mmol) Triphenylphosphin
3,1 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
(s. Ansatz Versuch 33).

Reaktionszeiten für (a) Normaldruck- und (b) Vakuumversuch:
sieben Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkun-
gen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	0,482	1,115
(IV)	5,219	-0,560	-1,254
(V)	0,061	-0,041	-0,048
(C)	0,000	0,013	0,034
(D)	0,000	0,030	0,035
Rest	0,066	0,075	0,119
Verlust:		0,227	0,572

Piperylen-Analyse: a: 30,1 % trans- und 66,9 % cis-Piperylen
b: 5,4 % trans- und 94,6 % cis-Piperylen

Versuch 35 Umsetzung des Vierrings (IV) am Katalysator III
bei 30°C

Ansatz: 160,2 mg (0,58 mMol) Ni(COD)₂
163,0 mg (0,58 mMol) Tricyclohexylphosphin
4,1 ml eines Gemischs von n-Octan und Vierring
(9 ml dieser Mischung enthielten 5,1 g Vier-
ring - Zusammensetzung s. folgende Tabelle -
und 1,75 g n-Octan.)

Reaktionszeiten für (a) Normaldruck- und (b) Vakuumversuch: zwei
Stunden.

Auswertung bezogen auf das Gesamtgemisch (s. allg. Vorbemerkun-
gen zu den Versuchen 25 bis 35):

Komponente	Zusammen- setzung (g)	(a) Δ Gewicht (g)	(b) Δ Gewicht (g)
Piperylen	0,000	0,952	2,236
(I)	0,000	0,020	0,000
(II)	0,000	0,028	0,000
(III)	0,000	0,028	0,000
(IV)	5,013	-1,539	-2,346
(V)	0,059	0,003	-0,051
(A)	0,000	0,023	0,003
(B)	0,000	0,115	0,025
(C)	0,000	0,020	0,012
(D)	0,000	0,080	0,032
Rest	0,065	0,266	0,087
Verlust:		0,352	0,545

Piperylen-Analyse: a: 67,4 % trans- und 32,6 % cis-Piperylen
b: 9,7 % trans- und 90,3 % cis-Piperylen

Versuch 36 Umsetzung des Vierrings (V) am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 48,0 mg (0,175 mMol) Ni(COD)₂
 93,9 mg (0,175 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 682,0 mg Vierring (Zusammensetzung s.folgende Tabelle).
 145,8 mg n-Octan

Reaktionszeit der Mischung bei 10 mm Hg: vier Stunden.

Laut gaschromatographischer Analyse hatten Ausgangsmischung und Reaktionsmischung folgende Zusammensetzung (n-Octan und COD aus dem Katalysator sind nicht berücksichtigt):

Zusammen- setzung	Ausgangs- mischung	Reaktions- mischung
Piperylen	-	1,2 %
(I)	4,6 %	3,5 %
(II)	1,0 %	0,7 %
(III)	26,8 %	25,0 %
(IV)	10,0 %	10,0 %
(V)	53,8 %	46,9 %
(A)	-	0,5 %
(B)	-	Spur
(C)	-	0,9 %
(D)	-	7,2 %
Rest	3,7 %	4,0 %

Laut gaschromatographischer Analyse lagert sich der Vierring (V) am Katalysator I praktisch quantitativ in den Achtring (D) um.

4. Katalytische Codimerisation von Piperylen und Butadien

Versuch 37 Codimerisation von cis-Piperylen und Butadien am
Katalysator I bei 30°C

Ansatz: 682 mg (2,48 mMol) Ni(COD)_2
1340 mg (2,49 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
9,83 g (145 mMol) cis-Piperylen
4,95 g (92 mMol) Butadien
3,0 g n-Decan

Die Katalysatorkomponenten löste ich bei -40°C in dem Gemisch beider Diene mit n-Decan. Der Reaktionslösung entnahm ich bei tiefer Temperatur eine Füllung des Dilatometers (ca. 8 ml) sowie fünf Proben, die in Ampullen abgefüllt wurden. Die einzelnen Proben ließ ich bestimmte Zeiten bei 30°C $\pm$ 0,05°C reagieren. Nachdem der Katalysator mit Triphenylphosphit desaktiviert war, wurde bei 10⁻⁴ mm Hg umkondensiert. Das Destillat analysierte ich gaschromatographisch. In dem parallel dazu durchgeführten Dilatometerversuch beobachtete ich die Volumenkontraktion während der Reaktion.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu verschiedenen Zeiten laut gaschromatographischer Analyse (n-Decan und COD aus dem Katalysator sind nicht berücksichtigt):

Probe :	1	2	3	4	5
Reaktionszeit (Min.):	35	60	108	188	1200
Butadien (%)	17,9	10,2	2,9	1,1	0,1
Piperylen (%)	66,9	65,5	62,6	53,5	15,7
DVCB (%)	4,3	6,6	4,6	0,5	-
(a) (%)	1,7	3,1	6,8	5,1	-
(b) (%)	-	-	0,1	0,2	-
(I) (%)	-	-	-	0,1	0,2
(II) (%)	1,4	1,5	1,2	1,1	0,7
(III) (%)	-	-	-	-	0,2
(IV) (%)	0,2	0,2	0,4	1,0	15,4
COD (%)	7,3	11,9	17,8	25,7	27,2
MCOD (%)	0,4	0,9	3,3	11,5	16,2
(A)+(B)+ (C)+(D) (%)	-	-	-	-	20,5
Rest (%)	-	-	0,1	0,4	3,7

Rest = bis zu zehn unbekannte Produkte

Die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen des Butadiens, der Butadiendimeren, Piperylendimeren und Codimeren ist in Abb. 18 wiedergegeben. In dieser Abbildung ist ebenfalls die Volumenkontraktions-Zeit-Kurve eingezeichnet. Die Änderung der Konzentration der einzelnen Produkte in der Zeit ist in Abb. 19 dargestellt.

Piperylen-Analyse der Proben 1 bis 4 s. Tabelle 6, der Probe 5: 23 % trans- und 77 % cis-Piperylen.

Versuch 38 Codimerisation von trans-Piperylen und Butadien am Katalysator I bei 30°C.

Ansatz: 628 mg (2,28 mMol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$
 1231 mg (2,29 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
 11,3 g (166 mMol) trans-Piperylen
 2,8 g (52 mMol) Butadien
 0,95g n-Undecan

Ausführung wie Versuch 37.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zu verschiedenen Zeiten laut gaschromatographischer Analyse:

Probe	:	1	2	3	4
Reaktions-zeit (Min.)	:	15	30	74	240
Butadien	(%)	7,7	6,7	2,7	0,3
Piperylen	(%)	73,5	71,7	65,6	50,3
DVCB	(%)	1,8	2,6	2,4	-
(a)	(%)	0,8	1,3	3,4	0,7
(b)	(%)	0,3	0,7	1,6	0,3
(II)	(%)	1,3	1,2	2,5	9,9
(III)	(%)	-	-	0,3	2,9
COD	(%)	6,7	7,9	10,9	14,3
n-Undecan	(%)	7,3	6,7	7,2	7,0
MCOD	(%)	0,3	0,6	2,5	10,3
(B) + (C)	(%)	-	-	-	2,6
Rest	(%)	0,3	0,6	0,9	1,2

Rest = drei unbekannte Produkte

Versuch 39 Codimerisation von trans-Piperylen und Butadien am Katalysator III bei 30°C

Ansatz: 1483 mg (5,40 mMol) Ni(COD)₂
 1528 mg (5,45 mMol) Tricyclohexylphosphin
 12,22 g (180 mMol) Piperylen
 4,15 g (77 mMol) Butadien
 4,19 g n-Octan

Beim Erwärmen der tiefroten Reaktionslösung fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach einer Reaktionszeit von etwa zwölf Stunden wieder gelöst wurde.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach 32- bzw. 71-stündiger Reaktionszeit laut gaschromatographischer Analyse:

Probe :	1	2
Reaktionszeit (Std.) :	32	71
Butadien	3,9 %	0,6 %
Piperylen	67,4 %	50,8 %
n-Octan	14,8 %	19,0 %
DVCB	1,8 %	0,3 %
(a)	1,7 %	2,9 %
(b)	2,2 %	2,2 %
(I)	Spur	1,3 %
(II) und VCH	2,6 %	7,7 %
COD	4,3 %	6,1 %
MCOD	0,1 %	1,6 %
Rest	1,1 %	7,4 %

Rest = acht bis elf unbekannte Produkte

Versuch 40 Codimerisation von trans-Piperylen und Butadien
am Katalysator I bei 39°C.

Ansatz: 2,4 g (87 mMol) Ni(COD)₂
4,7 g (87 mMol) Tri-(o-phenyl-phenyl-)phosphit
28,6 g (420 mMol) trans-Piperylen
3,15 g n-Octan

Die Katalysatorkomponenten wurden in einem 250 ml Dreihalskolben bei 0°C in trans-Piperylen und n-Octan gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 39°C erhitzt und mit Butadien gesättigt. Während der Reaktion wurde Butadien in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Ich entnahm sechs Proben. Laut gaschromatographischer Analyse hatte das Reaktionsgemisch nach Entfernen des Katalysators bei den verschiedenen Reaktionszeiten die folgende Zusammensetzung:

Probe	:	1	2	3	4	5
Reaktionszeit (Std.):		0,5	1,5	2,3	3,0	3,5
Butadien	(%)	6,0	13,8	11,4	11,9	14,2
Piperylen	(%)	50,6	28,3	18,5	16,1	13,4
n-Octan	(%)	5,7	4,4	3,9	3,4	2,9
DVCB	(%)	4,6	11,0	14,5	16,1	16,0
(a)	(%)	3,6	4,2	4,4	4,1	3,7
(b)	(%)	1,7	1,9	2,0	1,8	1,6
(II)	(%)	6,4	5,1	4,9	4,4	4,0
(III)	(%)	1,6	1,1	1,0	0,8	0,8
COD	(%)	13,0	24,0	33,0	35,7	37,8
MCOD	(%)	4,5	4,5	4,6	4,1	4,1
(B)+(C)	(%)	1,1	0,9	0,8	0,7	0,7
Rest	(%)	1,1	0,7	0,9	0,8	0,8

Rest = drei unbekannte Produkte

5.1. Cope-Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans

Versuch 41 Cope-Umlagerung des cis-1,2-Divinylcyclobutans bei 90°C

Zwei Proben von je 12,5 g DVCB (99,6 % DVCB und 0,4 % VCH) ließ ich in Ampullen 40 bzw. 60 Min. bei 90°C reagieren. Nach der Reaktion kondensierte ich die Proben bei 10^{-4} mm Hg um. Laut gaschromatographischer Analyse besaß das Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung:

Probe	:	1	2
Reaktionszeit	:	40 Min.	60 Min.
DVCB		34,3 %	20,3 %
VCH		0,4 %	0,4 %
COD		65,0 %	79,1 %
Rest		0,2 %	0,2 %

Rest = zwei unbekannte Produkte

Das ebenfalls gebildete cis,trans-Cycloocta-1,5-dien konnte gaschromatographisch bei den gewählten Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

11,6 g der ersten Probe und 12,1 g der zweiten Probe versetzte ich mit drei bzw. vier ml Phenylazid. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch von 25°C auf 35°C. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-4} mm Hg erhielt ich einen gelblichen Rückstand.

Probe 1: 0,5144 g (das entspricht etwa 0,245 g cis,trans-COD)

Probe 2: 0,6343 g (das entspricht etwa 0,305 g cis,trans-COD)

Den Rückstand kristallisierte ich aus n-Hexan um. Ich erhielt farblose Kristallplättchen (Smp. = 102°C).

(Lit. [24] = $102 - 103^{\circ}\text{C}$)

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (227,3) Ber. N 18,5 Gef. N 18,2

An cis-1,2-Divinylcyclobutan hatten sich in COD umgelagert:

Probe 1: 7,54 g

Probe 2: 9,57 g

Ausbeute an cis,trans-Cycloocta-1,5-dien bezogen auf umgesetzten Vierring:

Probe 1: 3,3 %

Probe 2: 3,2 %

In einem Parallelversuch wurde das cis,trans-COD als Cyclopentadienaddukt abgefangen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ Mol.-Gew. 174 (massenspektroskopisch)

5.2. Cope-Umlagerung einiger dimethylsubstituierter cis-1,2-Divinylcyclobutane

Versuch 42 Thermische Umlagerung des Vierrings (II)

5 ml (II) ließ ich vier Stunden in einer Ampulle unter Argon bei $94,5^{\circ}\text{C}$ reagieren. Nach der Reaktion besaß die Reaktionslösung einen widerlich stechenden Geruch. Die Zusammensetzung der Probe vor und nach der Reaktion laut gaschromatographischer Analyse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Zusammensetzung	vor der Reaktion	nach der Reaktion
(I)	0,9 %	0,1 %
(II)	97,3 %	65,3 %
COD	1,3 %	1,3 %
trans-3,4-Dimethyl-cis,trans- cycloocta-1,5-dien	-	8,3 %
(B)	0,5 %	24,2 %
(A)	-	0,7

Umsatz an (II): 33 %

Ausbeute an (B): 74 %

Ausbeute an trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien:
26 % jeweils bezogen auf umgesetztes (II).

Versuch 43 Thermische Umlagerung der Vierringe (I) und (II)
bei 94,5°

Zwei Proben von je 1 ml eines Gemischs der Vierringe (I) und (II)
erhitzte ich in Ampullen eine Stunde auf 94,5 °C.

Laut gaschromatographischer Analyse hatte die Mischung vor und
nach der Reaktion folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung	vor der Reaktion	nach der Reaktion
(I)	32,7 %	25,6 %
(II)	62,3 %	56,6 %
COD	5,0 %	5,1 %
trans-3,4-Dimethyl-cis,trans- -cycloocta-1,5-dien	-	1,5 %
(A)	-	7,1 %
(B)	-	4,2 %

Umsatz an (I) : 21,7 %
 Ausbeute an (A) : ca. 100 % bezogen auf umgesetztes (I)
 Umsatz an (II) : 9,1 %
 Ausbeute an (B) : 74 %
 Ausbeute an trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien:
 26 % jeweils bezogen auf umgesetztes
 (II)

Versuch 44 Isolierung des trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cyclo-
 octa-1,5-diens

3 g der Reaktionsmischung von Versuch 42 schüttelte ich 10 Min. mit 10 g wässriger (20 %iger) AgNO_3 -Lösung. Danach war der steigende Geruch nach trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien verschwunden. Die organische Phase wurde nach Zusatz von n-Pentan von der wässrigen Phase getrennt. Im Pentan-Auszug konnte ich gaschromatographisch kein trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien nachweisen. Die wässrige Phase wurde noch fünf weitere Male mit je 10 ml n-Pentan ausgewaschen. Das in den organischen Phasen enthaltene Pentan wurde zum Teil abdestilliert. Laut gaschromatographischer Analyse konnten nur die an AgNO_3 schwach komplexierten Olefine durch Pentan eluiert werden:

Zusammensetzung	Extraktion				
	1	2	3	4	5
Pentan	(%) 28,8	47,3	85,0	99,6	99,7
(II)	(%) 50,9	24,5	4,9	0,1	0,1
CoD	(%) 0,7	1,5	1,3	0,1	0,1
(A)	(%) Spur	Spur	-	-	-
(B)	(%) 19,5	26,6	8,7	0,2	0,1

Durch weiteres Extrahieren mit Pentan konnte keine weitere olefinische Verbindung aus der wässrigen Phase eluiert werden.

2 ml der wässrigen AgNO_3 -Lösung (insgesamt 10 ml) versetzte ich mit 2 ml konzentriertem Ammoniak. Den sich abscheidenden Kohlenwasserstoff nahm ich in Pentan auf. Nach dem Trocknen über geglühtem Na_2SO_4 und Abziehen der Hauptmenge des Pentans bei 25°C und 100 mm Hg erhielt ich 0,4 g einer farblosen Lösung. Diese enthielt laut gaschromatographischer Analyse außer Pentan 7,6 % trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien (das entspricht 30 mg).

Nach der von Cope und Mitarbeitern beschriebenen Methode [25] konnte ich also ca. 50 % des gebildeten trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-diens isolieren.

Die restlichen 8 ml der wässrigen AgNO_3 -Lösung wurden nach Zerstören des Olefin- AgNO_3 -Komplexes mit CCl_4 extrahiert.

Im IR-Spektrum der Lösung von trans-3,4-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien in CCl_4 erschienen typische Banden für cis- und trans- $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen bei 985 cm^{-1} (trans- $\text{C}=\text{C}$ -Bindung) und 720 cm^{-1} (cis- $\text{C}=\text{C}$ -Bindung). Die Valenzschwingungsbande der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen ist langwellig verschoben (1630 cm^{-1}). Zudem zeigte das IR-Spektrum zwei Banden für die Methylgruppen bei 1368 cm^{-1} bzw. 1376 cm^{-1} .

Versuch 45 Thermische Umlagerung des Vierrings (III)

1 ml (III) ließ ich $4\frac{3}{4}$ Stunden in einer Ampulle unter Argon bei $94,5^\circ\text{C}$ reagieren. Nach der Reaktion hatte die Probe wieder einen stechenden Geruch.

Die Zusammensetzung des Gemischs vor und nach der Reaktion laut gaschromatographischer Analyse ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Zusammensetzung	vor der Reaktion	nach der Reaktion
(I)	0,3 %	0,1 %
(II)	4,8 %	3,2 %
(III)	91,7 %	72,7 %
(V)	0,7 %	0,3 %
trans-3,4-Dimethyl-cis,trans- cycloocta-1,5-dien	-	0,3 %
trans-3,7-Dimethyl-cis,trans- cycloocta-1,5-dien	-	1,3 %
(A)	-	0,2 %
(B)	-	1,0 %
(C)	-	18,1 %
(D)	-	0,4 %
Rest	2,5 %	2,4 %

Rest = neun unbekannte Produkte.

Umsatz an (III): ca. 21 %

Ausbeute an trans-3,7-Dimethyl-cis,trans-cycloocta-1,5-dien
bezogen auf umgesetztes (III): ca. 7 %.

Die Verbindung habe ich bisher noch nicht isoliert.

6. Isolierung der Vierringe aus Piperilen

Die bisher beschriebene Darstellung der methyl- und dimethyl-substituierten Vierringe wurde von mir auch in größeren Ansätzen durchgeführt. Bei entsprechenden Versuchen mit geringerer Katalysatorkonzentration erhielt ich die Vierringe mit gleicher Verteilung der Isomeren bei entsprechenden Umsätzen wie bei den bisher beschriebenen Versuchen.

Durch Vakuumdestillation an einer 1 m-Drehbandkolonne ließen sich die Vierringe (II), (III) und (IV) in hoher Reinheit isolieren.

Substanz	Sdp.	n_D^{20}	Reinheit	Verunreinigungen
(II)	34 °C/10 mm Hg	1,4460	99,4 % (II)	0,6 % (I)
(III)	48-49 °C/10 mm Hg	1,4598	92 % (III)	u.a. 5 % (II)
(IV)	47 °C/11 mm Hg	1,4556	98,5 % (IV)	1,5 % vier weitere Verbindungen

Die Vierringe (I), (V), (a) und (b) konnte ich bisher in der angegebenen Reinheit isolieren:

(I)	38 °C/11 mm Hg	1,4542	87 % (I)	1,7 % (II), 6,6 % COD, 2,0 % (IV), 2,8 % (V)
(V)	45 °C/10 mm Hg	1,4543	41 % (V)	7 % (I), 3 % (II), 41 % (IV), 3 % (III)
(a)	35 °C/20 mm Hg	1,4494	86 % (a)	5,8 % (b), 5,7 % (II), 3 % DVCB
(b)	40-41 °C/20 mm Hg	1,4531	70,9 % (b)	u.a. 13,3 % (a), 6,3 % (II)

(IR- und NMR-Daten s. Kapitel 6.1 im Allgemeinen Teil.)

7. Anhang

7.1. Retentionsindices der dargestellten Vierringe und Achtringe

1. Retentionsindices der Dimethyldivinylcyclobutane:

Verbindung	$I_{60}^{S+)$	$I_{60}^{EMO+)$
(I)	886	967
(II)	865	942
(III)	937	1028
(IV)	918	1002
(V)	913	994

2. Retentionsindices der Methyldivinylcyclobutane:

Verbindung	I_{60}^S	I_{60}^{EMO}
(a)	811	898
(b)	833	929

3. Retentionsindices der Dimethyl-cis,cis-cycloocta-1,5-diene:

Verbindung	$I_{80}^{S+)$	$I_{80}^{EMO+)$
(A)	1057	1189
(B)	1027	1153
(C)	1027	1148
(D)	1023	1144

4. Retentionsindex des 3-Methyl-cis,cis-cycloocta-1,5-diens:

	I_{100}^{S+}	I_{100}^{EMO+}
MOOD	978	1124

7.2. Arbeitsbedingungen bei den GCH-Analysen:

1. Analyse der Verteilung beider Isomeren des eingesetzten
Piperylens:

Dimension der Säule	Länge 100 m
Stationäre Phase	(Kapillarsäule) Squalan
Temperatur	25 °C
Trärgas	Argon
Detektor	FID
Druck	1 atü

2. Analyse der Verteilung beider Isomeren des Piperylens im
Gemisch mit höher siedenden Substanzen:

Dimension der Säule	Länge 50 m
Stationäre Phase	(Kapillarsäule) Polypropylenglycol
Temperatur	25 °C
Trärgas	Argon
Detektor	FID
Druck	1 atü

+) $I_{60,80,100}^S$ / Retentionsindex nach Kovats [30] an Squalan bei einer Säulentemperatur von 60°C, 80°C und 100°C

$I_{60,80,100}^{EMO}$ = Retentionsindex an Emulphor O bei einer Säulentemperatur von 60°C, 80°C und 100°C..

Bei Versuch 29 wurde eine Säule mit besonders guter Trennwirkung verwendet.

3. Übrige GCH-Analysen:

Dimension der Säule	Länge 50 m
Stationäre Phase	(Kapillarsäule) Polyphenyläther OS 138
Temperatur	90°C
Trägergas	Argon
Detektor	FID
Druck	1 atü

8. Literaturverzeichnis

- 1) Dissertation, M. Kröner, Aachen(1961)
B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1
(1966)
- 2) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. im Druck (1969)
- 3) H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller u. G. Wilke
Makromolekulare Chem. 69, 18 (1963)
- 4) B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, J. Brandt
und E.G. Hoffmann
Liebigs Ann. Chem. im Druck (1969)
- 5) G. Wilke et al.
Angew. Chem. 75, 10 (1963)
- 6) P. Heimbach u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. im Druck (1969)
- 7) W. Brenner, P. Heimbach u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. im Druck (1969)
- 8) P. Heimbach, W. Brenner
Angew. Chem. 78, 983 (1966)
Angew. Chem. Intern. Ed. 5, 961 (1966)
- 9) P. Heimbach, W. Brenner
Angew. Chem. 79, 813 (1967)
Angew. Chem. Intern. Ed. 6, 800 (1967)
- 10) E. Vogel
Liebigs Ann. Chem. 615, 1 (1958)

- 11) G.S. Hammond, N.J. Turro u. A. Fischer
J. Amer. Chem. Soc. 83, 4674 (1961)
- 12) P. Heimbach u. W. Brenner
Angew. Chem. 79, 814 (1967)
Angew. Chem. Intern. Ed. 6, 800 (1967)
- 13) P. Heimbach u. G. Wilke
unveröffentlicht
- 14) P. Heimbach
unveröffentlicht
- 15) Dissertation, C. Delliehausen, Bochum 1968
- 16) P. Heimbach, P.W. Jolly u. G. Wilke
Advances in Organometallic Chemistry, Vol.8 im Druck (1969)
- 17) R. Huisgen, A. Dahmen u. H. Huber
J. Amer. Chem. Soc. 89, 7130 (1967)
- 18) Dissertation, R. Traunmüller, Wien (1969)
- 19) E. Vogel
Angew. Chem. 74, 829 (1962)
Angew. Chem. Intern. Ed. 2, 1 (1963)
- 20) A.C. Cope, E.M. Hardy
J. Amer. Chem. Soc. 62, 441 (1940)
- 21) W.v.E. Doering u. W.R. Roth
Angew. Chem. 75, 27 (1963)
Angew. Chem. Intern. Ed. 2, 115 (1963)

- 22) W.v.E. Doering u. W.R. Roth
Tetrahedron 18, 67 (1962)
- 23) G.S. Hammond u. C.D. de Boer
J. Amer. Chem. Soc. 86, 899 (1964)
- 24) K. Ziegler u. H. Wilms
Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950)
- 25) A.C. Cope, C.F. Howell, J. Bowers, R.C. Lord und
G.M. Whitesides
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4024 (1967)
- 26) M.A. Muhs u. F.T. Weiss
J. Amer. Chem. Soc. 84, 4697 (1962)
- 27) J. Leitich
unveröffentlicht, persönliche Mitteilung
- 28) R.L. Frank, R.D. Emmick u. R.S. Johnson
J. Amer. Chem. Soc. 69, 2313 (1947)
- 29) D. Craig
J. Amer. Chem. Soc. 65, 1006 (1943)
- 30) E. Kovats
Helv. Chim. Acta 41, 1915 (1958)
A. Wehrli u. E. Kovats
ibid. 42, 2709 (1959)

L e b e n s l a u f

Als Sohn des kaufmännisch-technischen Angestellten Paul Hey und seiner Ehefrau Heribertine Juliane, geb. Probst wurde ich, Hansjörg Hey, am 15.1.1942 in Troisdorf geboren.

Die Volksschule besuchte ich in Troisdorf ab Ostern 1948. Im Frühjahr 1953 trat ich in die Sexta des Neusprachlichen Gymnasiums der Stadt Porz am Rhein ein. Am 24.2.1962 bestand ich dort das Abitur.

Seit Sommersemester 1962 studierte ich Chemie an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Nach der Diplomchemiker-Vorprüfung am 21.7.1964 wechselte ich für ein Semester zur Leopold-Franzens-Universität nach Innsbruck. Danach studierte ich wieder in Bonn und legte dort am 17.5.1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Bis zum 15.3.1967 fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.D. Beckey im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Bonn meine Diplomarbeit an. Das Thema: Die Feldionen-Massenspektren von Monoterpen-kohlenwasserstoffen, -aldehyden, -ketonen und -alkoholen. Gegenüberstellung von Feldionen- und Elektronenstoß-Massenspektren.

Seit Mai 1967 arbeite ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr an der vorliegenden Dissertation.

